

DER EINFLUSS DES HYDROSTATISCHEN DRUCKES AUF
DIE GESCHWINDIGKEITEN DER REAKTIONEN ZWISCHEN TRIÄTHYLAMIN
UND ALKYLHALOGENIDEN IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
Frankfurt am Main



vorgelegt von
Hans-Dieter Brauer
aus Frankfurt am Main

1962

"Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main"

Dekan: Professor Dr.K. Egle

1.Gutachter: Professor Dr.H. Hartmann

2.Gutachter: Professor Dr.G. Pfeleiderer

Tag der mündlichen Prüfung: 17.Juli 1962

Tag der Promotion: 30.Juli 1962

INHALTSVERZEICHNIS

A) EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

B) SUBSTANZEN UND LÖSUNGEN

- 1) Absolutierung und Reinigung der Ausgangssubstanzen
- 2) Ausgangslösungen

C) MESSMETHODIK

- 1) Versuchsmethode bei Atmosphärendruck
- 2) Versuchsmethode bei hohen Drucken
- 3) Analytisches Meßverfahren

D) BERECHNUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

- 1) Anfangswert - und Intervallmethode
- 2) Graphische Methode
- 3) Ausgleichsrechnung mit Gewichten
- 4) Korrekturen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
- 5) Kritik und Fehlerquellen der Messungen

E) MESSERGEBNISSE

- 1) Tabellarische Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

F) AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

- 1) Bestimmung des Aktivierungsvolumens
 - a) Ermittlung der Kompressibilität der Lösungsmittel
 - b) Tabellarische Zusammenstellung der Aktivierungsvolumina
- 2) Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstanten

- 3) Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsgrößen
 - a) Die freie Aktivierungsenthalpie
 - b) Die Aktivierungsenthalpie
 - c) Die Aktivierungsentropie
 - d) Tabellarische Zusammenstellung der Aktivierungsgrößen

G) BESTIMMUNG DER VOLUMENÄNDERUNG ΔV^0

- 1) Ermittlung der scheinbaren Molvolumina
- 2) Experimentelle Dichtemessungen
- 3) Zusammenstellung der scheinbaren Molvolumina und der Volumenänderungen ΔV^0

H) THEORETISCHE BERECHNUNG DER AKTIVIERUNGSGRÖSSEN

- 1) Die Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung
- 2) Ermittlung der Solvatationsvolumina
- 3) Ermittlung der freien Solvatationsenthalpie
- 4) Abschätzung der Molekülgrößen
 - a) Bestimmung der wirksamen Alkylhalogenidgrößen
 - b) Bestimmung der wirksamen Triäthylamingröße
 - c) Bestimmung der wirksamen Größe der Übergangszustände
 - d) Abschätzung des $\Delta V_1^\ddagger(\text{exp})$ - Terms
- 5) Berechnung der Dipolmomente der Übergangszustände
- 6) Berechnung der thermodynamischen Solvatationsgrößen
 - a) Die freie Solvatationsenthalpie
 - b) Die Solvatationsentropie
 - c) Die Solvatationsenthalpie

I) DISKUSSION DER ERGEBNISSE

- 1) Die Aktivierungsenthalpie
- 2) Die Aktivierungsentropie
- 3) Die freie Aktivierungsenthalpie
- 4) Die Geschwindigkeitskonstante
- 5) Die Aktivierungsvolumina

J) ANHANG

- 1) Literaturverzeichnis
- 2) Die physikalischen Daten der Ausgangssubstanzen
- 3) Kinetische Meßwerte
- 4) Die Kompressibilitäten der Lösungsmittel
- 5) Meßwerte der Dichtebestimmung



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A) EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Reaktionen zwischen tertiären Aminen und Alkyl - bzw. Arylhalogeniden unter Bildung quartärer Ammoniumsalzen bezeichnet man ganz allgemein als MENSCHUTKIN - Reaktionen (1). Derartige Umsetzungen finden, wie HINSHELWOOD (2) feststellte, nicht in der Gasphase, sondern nur in Lösungsmitteln statt. Dem Lösungsmittel kommt somit als reaktionsvermittelnder Stoff eine große Bedeutung zu. Untersucht man diese Reaktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, so tritt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels ein. MENSCHUTKIN (1), HINSHELWOOD (2,3), GRIMM (4) und KAURANEN (5), die den Lösungsmiteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der in dieser Arbeit zu untersuchenden Reaktionen ermittelten, fanden jedoch keinen "direkten" Zusammenhang zwischen dem Absolutbetrag der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Polarität (Dielektrizitätskonstanten) des Lösungsmittels.

Da bei den MENSCHUTKIN - Reaktionen aus Dipolmolekülen ionisierte Reaktionsprodukte entstehen, so wird nach der Theorie des Übergangszustandes angenommen, daß der intermediär sich bildende Übergangszustand polarer ist als die Ausgangsstoffe. In Lösung werden dabei sowohl der Übergangszustand als auch die Ausgangsstoffe mehr oder weniger solvatisiert vorliegen. Da im Verlauf der Reaktion die Polarität des Systems zunimmt, so werden gleichlaufend damit stärkere Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen auftreten und die Solvatisierung des Übergangszustandes sollte diejenige des Ausgangszustandes übertreffen. Der aktivierende Schritt müßte demzufolge mit einer Solvationsänderung und damit gleichzeitig mit einer Volumenänderung des Systems verbunden sein. Diese Volumenänderung sollte ähnlich wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit den polaren Eigenschaften des Lösungsmittels in engem Zusammenhang stehen.

EVANS und POLANYI (6) haben gezeigt, daß mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes bei Kenntnis der Druckabhängigkeit

der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die beim aktivieren - den Schritt eintretende Volumenänderung bestimmt werden kann. Und zwar gilt:

$$\left(\frac{d \ln k_p}{dP} \right)_T = - \frac{\Delta V_{\text{exp}}^*}{RT} \quad (1A)$$

Hierin bedeuten k_p die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Druck P und ΔV_{exp}^* das Aktivierungsvolumen, d.h. die Volumen - änderung des Systems, wenn 1 Mol des Ausgangsstoffes 1 Mol des Übergangszustandes bildet.

Das experimentell ermittelte Aktivierungsvolumen ist bei MENSCHUTKIN - Reaktionen stets negativ und setzt sich aus zwei Größen zusammen, nämlich:

$$\Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V_1^* + \Delta V_2^* \quad (2A)$$

Wobei ΔV_1^* die Volumenänderung der reagierenden Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes darstellt. ΔV_2^* ist mit der schon oben erwähnten Volumenänderung, die mit der Solvations - änderung des Systems beim aktivierenden Schritt verbunden ist, identisch. Der negative Betrag der Gesamtvolumenänderung ΔV_{exp}^* kann in summa verstanden werden, denn ΔV_1^* wird infolge der Bildung einer Stickstoff - Kohlenstoffbindung im Übergangsu - stand negativ sein und gleichzeitig wird auch ΔV_2^* eine Volu - menkontraktion des Systems darstellen, da die Lösungsmittel - moleküle in der Solvatschicht des Übergangszustandes sicherlich dichter angeordnet sind als in der Solvatschicht der Ausgangs - stoffe. Setzt man voraus, daß bei der gleichen Reaktion in Lö - sungsmitteln unterschiedlicher Polarität der ΔV_1^* unverändert bleibt und daß die ΔV_2^* - Größe eine große Rolle spielt, so sollten sich die Solvatationsterme ΔV_2^* und damit die Gesamt - volumenänderungen ΔV_{exp}^* der einzelnen Lösungsmittel weitgehend voneinander unterscheiden. Die ΔV_{exp}^* - Größe müßte demnach ebenfalls mit den polaren Eigenschaften der Lösungsmittel in Zusammenhang stehen.

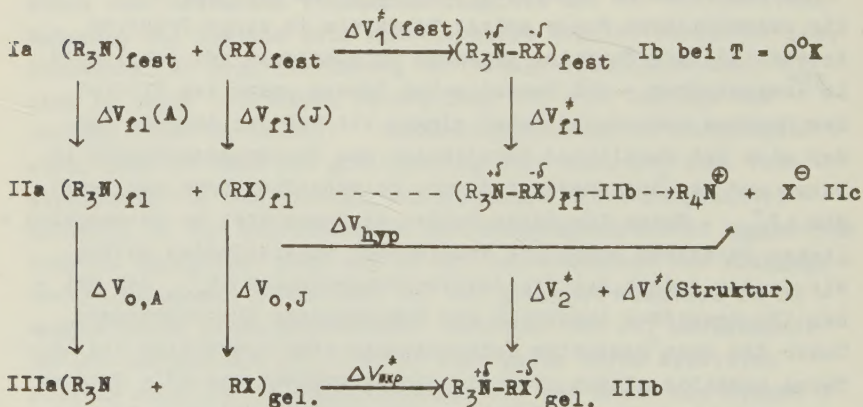
Bisher war es jedoch nicht möglich, aus ΔV_{exp}^* auch nur annähernd die einzelnen Aktivierungsvolumina zu ermitteln. Die Frage, in welchem Maß der Solvatationsterm ΔV_2^* die Größe des experimentell gefundenen Aktivierungsvolumens ΔV_{exp}^* bestimmt, konnte daher nicht befriedigend beantwortet werden. HAMANN (7) und WEALE (8) vertreten wegen der Entropieabnahme beim aktivierenden Schritt, d.h. wegen der Zunahme an Ordnung des Systems, die Meinung, daß der Solvatationsterm ΔV_2^* die dominierende Rolle spielt. GONIKBERG (9,10) dagegen nimmt an, daß der Übergangszustand in bezug auf den Ausgangszustand nur unwesentlich mehr solvatisiert ist und somit ΔV_2^* gegenüber ΔV_1^* vernachlässigt werden kann. Er ermittelte nämlich für die Reaktion zwischen Pyridin und Äthyljodid in acetonischer Lösung einen ΔV_{exp}^* -Wert, der sich nicht erheblich von der Differenz der reinen Molvolumina des Endproduktes und der Ausgangsstoffe, also von der Volumenänderung ΔV_{hyp} dieser Reaktion ohne Lösungsmittel (hypothetische Reaktion) unterscheidet. Wegen der angenäherten Gleichheit der Beträge von ΔV_{exp}^* und ΔV_{hyp} vertritt GONIKBERG die Ansicht, daß die Gesamtvolumenänderung beim aktivierenden Schritt allein durch den Reaktantenterm ΔV_1^* bestimmt wird.

Um die Frage zu klären, ob der ΔV_2^* -Term oder der ΔV_1^* -Term die wesentlichere Rolle spielt, haben wir in einer früheren Arbeit (11) die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid in acetonischer - und benzolischer Lösung unter dem Einfluß des Druckes untersucht. Dabei gingen wir von der Annahme aus, daß sich bei merklicher Solvatation des Übergangszustandes in bezug auf den Ausgangszustand die Solvatationsterme und damit die ΔV_{exp}^* -Werte für diese beiden Lösungsmittel so unterschiedlicher Polarität erheblich voneinander unterscheiden müßten. Wir fanden jedoch, daß die Aktivierungsvolumina ΔV_{exp}^* der beiden Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Unter der oben gemachten Voraussetzung sind demzufolge die ΔV_2^* -Terme zufällig gleich oder sie sind gegenüber dem ΔV_1^* -Term zu vernachlässigen. Da die Bestimmung der Volumenänderung der sog. hypothetischen Reaktion ergab, daß die Werte von $\Delta V_{\text{hyp}} = -54,0$ (ml/Mol) und $\Delta V_{\text{exp}}^* = -50,0$ (ml/Mol) angenähert von gleicher Größe sind, so wäre nach GONIKBERG'S Meinung, der Solvatations -

Term ΔV_2^* zu vernachlässigen. Dazu ist zu sagen, daß der Betrag von ΔV_{hyp} sicher nur als Richtwert für die Größenordnung von ΔV_1^* gewertet werden darf.

Das Ergebnis gestattet also nicht, eine eindeutige Entscheidung über die Bedeutung der einzelnen Aktivierungsvolumina zu treffen. Wir stellten uns daher die Aufgabe, diese spezielle MENSCHUTKIN - Reaktion in weiteren Lösungsmitteln abgestufter Polarität unter dem Einfluß des Druckes zu untersuchen. Bei einer Berücksichtigung der Volumenänderung ΔV^0 (siehe Schema), die mit dem Lösungsvorgang der Reaktanten in den Lösungsmitteln verbunden ist, müßte auf Grund der Summenwerte aus ΔV_{exp}^* und ΔV^0 der verschiedenen Solventien die Frage zu klären sein, ob der Übergangszustand im obigen Sinne wesentlich oder unwesentlich solvatisiert ist. Bei einer Abstufung dieser Summenwerte von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sollte sogar eine Abschätzung der beiden Anteile ΔV_1^* und ΔV_2^* am Aktivierungsvolumen möglich sein.

Die bei den MENSCHUTKIN - Reaktionen eintretenden Volumenänderungen können schematisch folgendermaßen erfaßt werden.



Die einzelnen Volumeneffekte haben hierbei folgende Bedeutung:

1) Unter der Voraussetzung, daß sowohl die Reaktanten als auch der Übergangszustand kugelförmige Gestalt haben, stellen die Größen $\Delta V_{f1}(A)$, $\Delta V_{f1}(J)$ und ΔV_{f1}^* die Änderung des temperaturabhängigen Packungsanteiles des jeweiligen Nullpunktsvolumens (etwa 26 %) beim Schmelzvorgang dar. Sie beinhalten weiterhin die Änderung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen bei diesem Vorgang.

2) $\Delta V_{O,A}$ und $\Delta V_{O,J}$, deren Summe mit ΔV^O bezeichnet werden soll, können experimentell durch Dichtemessungen (s. Kap. G) ermittelt werden. Diese Größen beinhalten die Verschiedenheit der Molekülgröße der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels sowie die Wechselwirkungen zwischen den gelösten - und den Lösungsmittelmolekülen bzw. die Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und zwischen den Lösungsmittelmolekülen.

3) $\Delta V_1^*(\text{fest})$ stellt die schon öfters erwähnte Volumenänderung der reagierenden Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes am absoluten Nullpunkt dar. Bei Annahme gleicher Festkörperstruktur der Reaktanten (fest) und des Übergangszustandes (fest) ist $\Delta V_1^*(\text{fest})$ mit der Differenz der entsprechenden Nullpunktsvolumina (Molvolumen) identisch.

4) ΔV_2^* beinhaltet die Wechselwirkungskräfte zwischen den gelösten "Dipolmolekülen" des Übergangszustandes und den Lösungsmittelmolekülen (s. Kap. H₂) und zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander. Weiterhin wird angenommen, daß bei diesem Schritt IIb - IIIb eine Volumenänderung durch die Änderung der Lösungsmittelstruktur eintritt. $\Delta V^*(\text{Struktur})$ soll jedoch vom Lösungsmittel unabhängig sein, es gilt also: $\Delta V^*(\text{Struktur}) = \text{const.}$

5) IIa - IIc beschreibt die hypothetische Reaktion, die mit der Volumenkontraktion ΔV_{hyp} verbunden ist.

6) Die Zeile IIIa - IIIb entspricht dem aktivierenden Schritt der Lösungsreaktion, der durch ΔV_{exp}^* charakterisiert wird.

Zwischen den einzelnen Volumeneffekten besteht laut Schema folgender Zusammenhang:

$$\Delta V_{f1}(A) + \Delta V_{f1}(J) + \Delta V^0 + \Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V_1^*(\text{fest}) + \Delta V_{f1}^* + \Delta V^*(\text{Struktur}) + \Delta V_2^*$$

Die Zusammenfassung der Größen zu:

$$\Delta V_1^*(\text{fest}) + \Delta V_{f1}^* + \Delta V^*(\text{Struktur}) - \Delta V_{f1}(A) - \Delta V_{f1}(J) = \Delta V_1^*(\text{exp})$$

$$\Delta V^0 + \Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V^*$$

und

$$\Delta V_2^* = \Delta V_2^*$$

ergibt mithin in Analogie zu (2A)

$$\Delta V^* = \Delta V_1^*(\text{exp}) + \Delta V_2^* \quad (3A)$$

Bei einer Variation der Lösungsmittel bei ein und dergleichen Reaktion und einer Abstufung der Summenwerte aus ΔV^0 und ΔV_{exp}^* sollte es möglich sein, den konstanten $\Delta V_1^*(\text{exp})$ - Term und den variablen ΔV_2^* - Term größenordnungsmäßig abzuschätzen.

Eine Variation der Alkylhalogenidkomponente in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n - Butyljodid bei gleicher Aminkomponente läßt erwarten, daß die ΔV^* - GröÙe sich von Reaktion zu Reaktion ändert. Eine systematische Untersuchung dieser Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln sollte eine Klärung bringen, ob und in welchem Maß die Änderung von ΔV^* vom Reaktantenterm $\Delta V_1^*(\text{exp})$ oder vom Solvatationsterm ΔV_2^* bestimmt wird. Damit ist die Aufgabe dieser Arbeit in den Grundzügen festgelegt.

B) SUBSTANZEN UND LÖSUNGEN

1) Absolutierung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

Die meist in reiner Form käuflichen Ausgangsstoffe und Lösungsmittel wurden je nach Notwendigkeit absolutiert und in Kolonnen (11), (12) mit einem Rückflußverhältnis von etwa 1 : 20 destilliert. Neben den Siedepunkten, die hinsichtlich des herrschenden Luftdruckes korrigiert wurden, diente zur Überprüfung des Reinheitsgrades der Brechungsindex der entsprechenden Substanzen. Die einzelnen Behandlungsmethoden und die Werte für Siedepunkt und Brechungsindex entnahmen wir der Literatur, die bei den entsprechenden Ausgangssubstanzen jeweils angegeben wird. (siehe Anhang J₂)

2) Ausgangslösungen

Zur Herstellung der Ausgangslösungen wurden geeichte Meßkolben verwendet. Ihr Volumenfehler liegt bei 0,2 %, so daß bei Einwaagen von 5 - 10 Gramm auf ± 1 Milligramm Genauigkeit ein Gesamtfehler von etwa 0,2 % für die Konzentration der Ausgangslösung möglich ist. In den meisten Fällen haben wir bei unseren Versuchen mit 0,2 molaren Lösungen der Reaktionskomponenten gearbeitet, so daß die Konzentration der Reaktionsmischung 0,1 Mol/lit ergab. In einigen Lösungsmitteln verlaufen die hier zu untersuchenden Reaktionen sehr schnell bzw. extrem langsam. Wir waren daher gezwungen, um die entsprechende Reaktion in einem sinnvollen Zeitintervall untersuchen zu können, die Konzentration der Ausgangslösungen zu erniedrigen bzw. zu erhöhen. In n - Hexan z.B. wurde für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid eine Reaktionslösung der Konzentration von 0,3 Mol/lit verwendet. Die Ausgangskonzentration übt, wie ein durchgeführte Versuch zeigte, auch bei Anwendung hoher Drucke keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus.

C) MESSMETHODIK

1) Versuchsmethode bei Atmosphärendruck

Gleiche Volumina der Ausgangslösungen wurden in einem Pyrexglas vorgekühlt und nach dem Zuschmelzen desselben innig vermischt. Auf diese Art stellten wir jeweils acht Proben her. Ultrathermostaten mit Wasserfüllung dienten als Thermostad, dessen Temperatur bis auf 0,1 Grad konstant gehalten werden konnte. Nach einer Aufheizzeit von 6 Minuten wurden zur Bestimmung der Anfangskonzentration c_0 drei Proben entnommen und in ein Kältebad gebracht, um die Reaktion einzufrieren. Die Konzentration des entstehenden Jodids wurde analytisch ermittelt. Nach bestimmten Zeitabständen entnahmen wir weitere Proben.

2) Versuchsmethode bei hohen Drucken

Auch bei den Messungen unter hohen Drucken wurden wiederum gleiche Volumina der Ausgangslösungen gemischt. Durch die Anwendung eines speziellen Hochdruckreaktionsgefäßes (18) ist es möglich, genau 10 ml der Reaktionslösung abzufüllen, deren quantitative Überführung nach beendetem Versuch keinerlei Schwierigkeit bereitet. Das in unpolaren Lösungsmitteln ausfallende quartäre Ammoniumsalz kann somit quantitativ erfaßt werden und es ist nunmehr möglich, die Jodidtitration auch für Hochdruckversuche als Grundlage der Analytik beizubehalten. Mit den von uns früher verwendeten Hochdruckreaktionsgefäßen (11) waren wir nur in der Lage, das nicht umgesetzte Triäthylamin zu titrieren, deren Bestimmung besonders in unpolaren Lösungsmitteln recht ungenau ist.

Das gefüllte Reaktionsgefäß bringt man zu einer festgesetzten Zeit in den Autoklaven und verschließt denselben drucksicher. Nach Ablauf der Aufheizzeit von 6 Minuten

war der gewünschte Druck stets erzeugt worden (siehe 11). Bei einem Druckwert führten wir jeweils bei gleicher Behandlung aller Proben drei bzw. vier Versuche mit verschiedenen langen Reaktionszeiten aus, so daß auch ohne genaue Kenntnis von c_0 durch eine graphische Ermittlung oder durch eine Ausgleichsrechnung die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden konnte. Die Druckversuche wurden in den Druckapparaturen durchgeführt, die wir an anderer Stelle schon ausführlich beschrieben haben. (siehe BRAUER (11) und MOSCH (12))

3) Analytisches Meßverfahren

Wie oben schon erwähnt wurde, können wir den Reaktionsablauf durch eine analytische Bestimmung des anfallenden Jodids verfolgen. Nach beendetem Versuch wurde die Reaktion in einem Kältebad eingefroren. Wir haben die Gesamtprobe oder aliquote Teile davon mit Wasser bzw. mit Methanol (zur Homogenisierung eines Zweiphasengemisches) verdünnt und nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde das Jodid mit einer 0,05 n Silbernitratlösung titriert. Als Elektrode verwendeten wir eine kombinierte Einstabmeßkette (Silber - Silberchlorid/ges. KNO_3 -Lösung) von INGOLD Typ: 470 - NS und als Spannungsmesser ein KNICK Präzisions pH - Meter Typ: pH 35 (19). Mit diesem Gerät läßt sich bei potentiometrischen Titrationsen die während der Titration veränderliche Spannung durch eine entsprechende Gegenspannung laufend auf Null kompensieren, so daß die Spannungsänderung je Volumeneinheit Titrierlösung besonders genau verfolgt werden kann. Dadurch läßt sich der Spannungssprung am Äquivalenzpunkt sehr exakt bestimmen. Die eingestellte Gegenspannung konnte nach der Titration auf der mV - Skala des Geräts abgelesen werden, so daß bei weiteren, gleichartigen Titrationsen nur noch diese Gegenspannung vorgegeben und der Nulldurchgang selbst beobachtet wurde. Die Äquivalenzpunktbestimmung ist auf $\pm 0,01$ ml 0,05 n Silbernitratlösung genau, was je nach Verbrauch an Titrierlösung einem relativen Fehler von 0,5 bis 5,0 Promille entspricht.

D) BERECHNUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Die Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - Äthyl - bzw. n - Butyljodid sind einfache und voll - ständig verlaufende Reaktionen zweiter Ordnung. Das Zeit - gesetz dieser Reaktionen lautet:

$$\frac{1}{c_1} = k t_1 + J \quad (1D)$$

Hierin bedeuten k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, c_1 die jeweilige Konzentration einer Reaktionskomponente zur Zeit t_1 und J die Integrationskonstante. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Integrationskonstanten J kann man bei bekannten Werten von c_1 und t_1 verschiedene Auswertverfahren anwenden, die je nach Versuchsmethode im einzelnen besprochen werden sollen.

1) Anfangswert - und Intervallmethode

Die Versuchsmethode bei Atmosphärendruck gestattet in einfacher Weise die Bestimmung der Integrationskonstanten J , indem man das erste Wertepaar für die Zeit und Konzentration in Gleichung (1D) einsetzt und die Zeit t_1 als Anfangszeit der Reaktion postuliert. Es gilt also für $t_1 = 0$ und $c_1 = c_0$:

$$\frac{1}{c_1} = k t_1 + \frac{1}{c_0}$$

Durch Einsetzen der weiteren Wertepaare t_1, c_1 kann nun die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden. Aus $n + 1$ Meßwerten erhält man n - Werte für k und daraus den Mittelwert zu:

$$k_M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i$$

Neben der Überbewertung von c_0 als Meßpunkt liegt dieser Methode ein wesentlicher Nachteil in der gleichen Behandlung sämtlicher Einzelwerte zugrunde. Die Versuche mit einer längeren Reaktionsdauer haben nämlich eine größere Genauigkeit als die Kurzzeitversuche und sollten somit eine größere Bedeutung für die Mittelwertbildung erhalten.

Auch die mit kleinen Intervallen operierende Methode, die jeweils Paare benachbarter Meßpunkte der Berechnung von k zugrunde legt, ist nur scheinbar frei von diesen Mängeln. Man ermittelt nämlich praktisch die Steigung der kleinen Geradenstücke, die die benachbarten Meßpunkte verbinden. Die Fehler in den einzelnen k - Werten kompensieren sich bei der arithmetischen Mittelung weitgehend. Wie wenig sinnvoll dieses Verfahren ist, erkennt man vollends, wenn man mit konstanten Zeitintervallen arbeitet. Die Mittelung führt dann nämlich zu einer Ausmischung sämtlicher Meßpunkte bis auf den ersten und den letzten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß von diesen einfachen algebraischen Berechnungsmethoden das Anfangswertverfahren im Gegensatz zu der Intervallmethode noch die besseren Werte für k ergibt, nämlich dann, wenn man die Kurzzeitversuche aus dem Mittelungsprozess ausnimmt.

2) Graphische Methode

Trägt man die $1/c_1$ - Werte über die entsprechenden t_1 - Werte auf, so erhält man eine Gerade. Es ist dabei verfehlt allen Punkten das gleiche Gewicht zu geben, denn die Fehler der Einzelmessung wirken sich im ersten - und letzten Teil der Konzentrations-Zeit-Kurve viel stärker aus als im Mittelstück. Für die graphische Ermittlung von k wählten wir die Einheiten der Ordinate stets so groß, daß die Fehlerschwankungen in bezug auf die Konzentration sichtbar wurden. Die leicht zu errechnende Steigung der Geraden stellt den k - Wert dar. Der Ordinatenabschnitt ergibt die Integrationskonstante $J = 1/c_0$ für den Reaktionsbeginn bei $t_1 = 6$ min. Da wir bei

unseren Experimenten die Konzentration x_1 des entstehenden Reaktionsproduktes bestimmt haben, leidet dieses Verfahren ebenfalls an einer Überbewertung der Anfangskonzentration. Es gilt $c_1 = c_0 - x_1$. Der Index 0 bezieht sich dabei auf die Anfangskonzentration der Ausgangsmischung. Eine Messung der Konzentration einer Ausgangskomponente wäre bei diesem Verfahren günstiger. Wir können bei unseren Versuchen jedoch voraussetzen, daß die Anfangskonzentration der Ausgangsmischung mit größerer Genauigkeit bekannt ist als ein beliebiger Konzentrationswert x_1 und damit c_1 , so daß das graphische Verfahren recht gute k -Werte ergeben sollte. Mit Hilfe der experimentell bestimmten $1/c_1$ -Werten und den auf der Geraden liegenden $1/c_1$ ausg.-Werten kann man den mittleren Fehler der Einzelmessung angeben.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß von einer grundsätzlichen Überlegenheit der algebraischen - vor der graphischen Auswertung keine Rede sein kann. Die graphische Methode, die den Mittelungs- und Wertungsprozess zu verbinden gestattet, verdient stets dann den Vorzug, wenn eine experimentelle Bestimmung der Anfangskonzentration mit Schwierigkeiten verbunden ist. (siehe Versuchsmethode bei hohen Drucken)

3) Ausgleichsrechnung mit Gewichten.

Will man den Mangel des subjektiven Fehlers, der der graphischen Methode anhaftet, ausschalten, so ist eine exakte Fehlerrechnung, die den einzelnen Meßwerten verschiedene Gewichte zuteilt, angebracht. Für den Fall, daß eine von den beiden Meßgrößen (c_1, t_1) genauer bestimmbar ist als die andere, hat WAGNER (20) die Anwendung der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate mit Gewichten vorgeschlagen. Dies kann für unseren Fall ohne weiteres für die Zeitbestimmung angenommen werden. Charakterisiert man die Genauigkeit der Größe $1/c_1$ durch deren Gewicht p_1 , und zwar gilt $p_1 = c_1^4$, so erhält man für die Konstanten k und J folgende Ausdrücke:

$$k = \frac{\begin{bmatrix} c_1^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 c_1^3 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_1 c_1^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^3 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} c_1^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1^2 c_1^4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_1 c_1^4 \end{bmatrix}^2}$$

$$J = \frac{\begin{bmatrix} t_1^2 c_1^4 \\ c_1^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^3 \\ t_1^2 c_1^4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_1 c_1^4 \\ t_1 c_1^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1 c_1^3 \\ t_1 c_1^4 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} c_1^4 \\ t_1^2 c_1^4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_1 c_1^4 \\ t_1 c_1^4 \end{bmatrix}^2}$$

Der mittlere Fehler, der den einzelnen $1/c_1$ anhaftet, ergibt sich zu

$$m_c = \sqrt{\frac{\begin{bmatrix} c_1^4 \\ v_1^2 \end{bmatrix}}{n - 2}}$$

wobei v_1 die Abweichung des aus dem Experiment bestimmten Wertes für $1/c_1$ vom zu derselben Zeit gehörigen, ausgeglichenen Wert $1/c_1$ ausg. darstellt.

$$v_1 = \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_1} \text{ ausg.}$$

Für den mittleren Fehler des Mittelwertes der errechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k erhält man:

$$m_k = \pm m_c \sqrt{\frac{\begin{bmatrix} c_1^4 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} c_1^4 \\ t_1^2 c_1^4 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_1 c_1^4 \\ t_1 c_1^4 \end{bmatrix}^2}}$$

Dieses Auswertverfahren ergibt zweifellos die besten Ergebnisse, besonders bei den Versuchen unter hohen Drucken, da ja hier wie schon erwähnt die Bestimmung der Anfangskonzentration recht fehlerhaft ist. Da diese Methode jedoch mit einem großen Rechenaufwand verbunden ist, wäre durch einen Vergleich mit den nach der graphischen Auswertmethode ermittelten k -Werten zu prüfen, ob der hohe Rechenaufwand gerechtfertigt ist. Wie ein Vergleich der k -Werte für die Reaktion zwischen 0,1 n Lösung von Triäthylamin und n-Butyljodid in Aceton als Beispiel zeigt, stimmen die nach den beiden letztgenannten Auswertmethoden ermittelten k -Werte innerhalb der Fehlergrenze überein und somit ist es nicht angebracht, das rechnerische Ausgleichsverfahren zu verwenden. Alle Konstanten

dieser Arbeit wurden nach der graphischen Methode bestimmt. Die Anfangswertmethode ergibt im Gegensatz dazu besonders bei hohen Drucken doch größere Abweichungen. (s. Tabelle (1))

Tabelle (1) : $k \cdot 10^5$ - Werte ($\text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} \text{lit}$) der Reaktion zwischen Triäthylamin und n - Butyljodid

P [kp/cm^2]	Anfangswert - methode	Ausgleichs - verfahren	Graphisches Verfahren
1	$3,92 \pm 0,06$	$3,97 \pm 0,10$	$3,99 \pm 0,10$
250	$6,30 \pm 0,12$	$6,17 \pm 0,10$	$6,14 \pm 0,13$
500	$9,20 \pm 0,14$	$9,12 \pm 0,11$	$9,10 \pm 0,10$
750	$13,0 \pm 0,3$	$12,6 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,2$
1000	$16,9 \pm 0,2$	$16,6 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,1$
1500	$28,0 \pm 0,3$	$26,6 \pm 0,3$	$26,9 \pm 0,3$
2000	$43,7 \pm 0,7$	$41,9 \pm 0,4$	$42,1 \pm 0,5$

4) Korrekturen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die im Anhang (J_3) angegebenen Reaktionsgeschwindigkeits - konstanten k' müssen noch korrigiert werden, da sich die Konzentration des Reaktionsgemisches wegen der Kompression und der Temperatúrausdehnung des Lösungsmittels unter den Versuchsbedingungen ändert. Die Faktoren zur Umrechnung auf die entsprechenden Verhältnisse errechnen sich aus der Temperatur - und Druckabhängigkeit des Lösungsmittelvolumens. Es gilt:

$$k_{\text{kor.}} = f \cdot k'$$

wobei f mit dem relativen Volumen des Lösungsmittels ($V_{T,P}/V_{20,1}$) identisch ist. In der Tabelle (2) haben wir für die verwendeten Lösungsmittel die berechneten ($V_{T,P}/V_{20,1}$) - Werte zusammengestellt. Die der Berechnung zugrundeliegenden Meßdaten ($V_{T,P}/V_{0,1}$) der hier verwendeten Lösungsmittel werden von GÖNICKBERG (21) (Nitrobenzol) und von BRIDGMAN (22,23) angegeben.

Tabelle (2) :

Normaldruck:

Lösm./Temp. [°C]	20	30	40	50	60	70
n - Hexan	1,0000	1,0138	1,0285	1,0436	1,0599	1,0771
Benzol	1,0000	1,0125	1,0235	1,0381	1,0517	1,0656
Chlorbenzol	1,0000	1,0100	1,0203	1,0306	1,0415	1,0523
Aceton	1,0000	1,0140	1,0300	1,0460	1,0632	1,0710
Methanol	1,0000	1,0120	1,0241	1,0363	1,0482	1,0616
Nitrobenzol	1,0000	1,0086	1,0169	1,0256	1,0344	1,0434

Druckvariation (50°C):

Lösm./Druck [kp/cm ²]	250	500	750	1000	1500	2000
n - Hexan	1,0091	0,9801	0,9543	0,9321	0,9012	0,8815
Benzol	1,0071	0,9920	0,9762	0,9607	0,9363	
Chlorbenzol	1,0120	0,9969	0,9816	0,9687	0,9482	0,9324
Aceton	1,0110	0,9890	0,9710	0,9550	0,9280	0,9060
Methanol	1,0060	0,9861	0,9689	0,9536	0,9260	0,9055
Nitrobenzol	1,0118	1,0016	0,9912	0,9830	0,9681	0,9586

5) Kritik und Fehlerquellen der Messungen

Im folgenden soll die Auswirkung der Meßfehler der einzelnen Größen bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten diskutiert werden. Aus Gleichung

$$\frac{1}{c_1} = k t_1 + \frac{1}{c_0}$$

lassen sich nach der Methode der partiellen Differentiation die Beziehungen (a) und (b) herleiten.

$$a) \quad \left(\frac{\Delta k}{k} \right)_{t, c_0} = \frac{\Delta t}{t} \quad b) \quad \left(\frac{\Delta k}{k} \right)_{t, c_0} = \frac{c_0 \Delta c}{c(c_0 - c)} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\Delta k}{k} \right)_{t, c_0} = \frac{c \Delta c_0}{c_0(c_0 - c)}$$

a) Der Zeitfehler

Die Bestimmung der Reaktionszeit ist nach den erwähnten Meßverfahren für die Normaldruckversuche auf ± 5 sec. und für die Druckversuche auf ± 45 sec. genau. Diese Ungenauigkeit wirkt sich nur bei kleinen Reaktionszeiten empfindlich auf die Konstante aus. Für $t = 60$ min. bzw. $t = 1800$ min. ergeben sich 1,3 % und 0,04 % Abweichungen in k .

b) Der Konzentrationsfehler

Bei der Konzentrationsbestimmung geht hauptsächlich der Titrationsfehler ein. Bei einem Verbrauch von 1 ml - 5 ml 0,05 n Silbernitratlösung bezogen auf 5 ml Reaktionslösung liegen die Abweichungen in k zwischen 1 % bzw. 0,5 %. Die Unbestimmtheit der Anfangskonzentration c_0 führt zu dem gleichen Fehler wie die in c_1 bzw. x_1 . Während aber die Fehler in x_1 nach Größe und Vorzeichen streuen werden, also eine Mittelwertbildung in k erlauben, führt Δc_0 zu einer gerichteten Abweichung in allen Einzelwerten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

c) Der Temperaturfehler

Die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten macht k auch empfindlich gegenüber Fehlern in der Einstellung der Reaktionstemperatur. Wenn ΔT die Abweichung in der Temperatur bedeutet, so läßt sich aus der ARRHENIUS - Beziehung

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

folgende Fehlerfunktion herleiten:

$$\frac{\Delta k}{k} = \Delta T \frac{E_a}{RT^2}$$

Der Thermostat hält die Temperatur auf mindestens 0,1 Grad konstant. Für die Reaktionstemperatur von 50,0°C und einer Aktivierungsenergie von ungefähr 12,5 kcal (s.später) ergibt sich ein prozentualer Fehler in k von 0,6 %.

d) Der Druckfehler

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird auch stark durch den Druck beeinflusst. Aus der angenäherten Linearität zwischen der Konstanten k und dem Druck gilt somit die Beziehung:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta P}{P}$$

Die Drucke konnten bei den von uns verwendeten Manometern auf ungefähr 1 % genau eingestellt werden, somit liegt die Abweichung in k in dieser Größenordnung.

Das Zusammenwirken der einzelnen Fehler ergibt im ungünstigsten Fall für den prozentischen Gesamtfehler in k, wenn man also alle Fehlereinflüsse mit positivem Vorzeichen annimmt und addiert:

$$\left(\frac{\Delta k}{k} \right)_{\text{max.}} = 1,3 \% + 1,0 \% + 1,0 \% + 0,6 \% + 1,0 \% = 4,9 \%$$

Die Fehlergrenze unserer k - Werte (siehe Kapitel E) liegt im allgemeinen durchschnittlich bei 3 %.

E) MESSERGEBNISSE

1) Tabellarische Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

In den folgenden Tabellen haben wir die korrigierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Die einzelnen Versuchswerte einer jeden Meßreihe und die nach dem graphischen Verfahren ermittelten unkorrigierten k -Werte werden im Anhang (J_3) wiedergegeben. Da wir die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten für $T = 50^\circ \text{C}$ der Reaktion zwischen Triäthylemin und Äthyljodid in benzolischer- und acetonischer Lösung noch in einem anderen Zusammenhang benötigen, sollen diese Werte der Übersicht wegen ebenfalls mit aufgeführt werden (11).

3) Tabelle der Normaldruckkonstanten $k_{\text{korrig.}}$ (lit/Mol·sec) der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl- bzw. n-Butyljodid:

Temp. $^\circ\text{C}$ /Lös.	n - Hexan $k \cdot 10^6$	Benzol (CH_3J) $k \cdot 10^4$	Aceton $k \cdot 10^3$	Benzol $k \cdot 10^7$	Aceton (n - $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$) $k \cdot 10^6$	Nitrobenzol $k \cdot 10^5$
20			10,6 $\pm$ 0,2			
30		18,4 $\pm$ 0,3	18,0 $\pm$ 0,2			
40	7,47 $\pm$ 0,11	30,3 $\pm$ 0,4	29,1 $\pm$ 0,8	12,4 $\pm$ 0,3	21,9 $\pm$ 0,3	5,84 $\pm$ 0,06
50	15,5 $\pm$ 0,1	48,1 $\pm$ 0,7	46,0 $\pm$ 0,9	24,7 $\pm$ 0,2	41,7 $\pm$ 1,0	11,5 $\pm$ 0,2
60	30,7 $\pm$ 0,2	75,2 $\pm$ 1,0		45,9 $\pm$ 0,7	72,9 $\pm$ 0,6	21,1 $\pm$ 0,2
70	57,2 $\pm$ 1,0			80,7 $\pm$ 0,9	129 $\pm$ 4	36,9 $\pm$ 0,9

- ④ Tabelle der Normaldruckkonstanten $k_{\text{kor.}}$ (lit/Mol·sec) der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Temp. °C/Lösm.	n - Hexan $k \cdot 10^7$	Benzol $k \cdot 10^6$	Chlor - benzol $k \cdot 10^6$	Aceton $k \cdot 10^5$	Methanol $k \cdot 10^6$	Nitrobenzol $k \cdot 10^4$
30						$2,58 \pm 0,05$
40	$0,533 \pm 0,014$		$50,3 \pm 0,8$		$18,9 \pm 0,3$	$5,07 \pm 0,06$
50	$1,23 \pm 0,02$	$27,8 \pm 0,8$	$92,2 \pm 0,9$	$31,8 \pm 0,8$	$50,6 \pm 0,5$	$9,34 \pm 0,11$
60	$2,67 \pm 0,02$		162 ± 4		125 ± 3	$17,5 \pm 0,3$
70	$5,89 \pm 0,14$		284 ± 5		292 ± 8	

- ⑤ Tabelle der Hochdruckkonstanten $k_{\text{kor.}}$ (lit/Mol·sec) für $T = 50,0^\circ\text{C}$ bzw. für $T = 20,5^\circ\text{C}$ der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Lösm./Druck (kp/cm^2)	250	500	750	1000	1500	2000
n-Hexan (CH_3J)	$22,8 \pm 0,5$	$32,7 \pm 0,6$	$44,2 \pm 0,7$	$56,7 \pm 1,0$	$88,3 \pm 2,0$	$137 \pm 5 / 10^{-6}$
Benzol (CH_3J)	$67,0 \pm 1,7$	$92,7 \pm 2,5$	119 ± 3	153 ± 4	230 ± 3	$300 \pm 4 / 10^{-4}$
Aceton (CH_3J) ($20,5^\circ\text{C}$)	$15,1 \pm 0,3$	$20,2 \pm 0,3$	$25,9 \pm 0,6$	$32,0 \pm 0,7$	$48,6 \pm 1,0$	$60 \pm 1 / 10^{-3}$
Benzol ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$)	$36,7 \pm 0,4$	$54,5 \pm 0,5$	$74,5 \pm 1,2$	$96,1 \pm 3,0$	162 ± 4	$200 \pm 4 / 10^{-7}$
Aceton ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$)	$62,5 \pm 1,3$	$90,2 \pm 2,2$	122 ± 3	158 ± 2	250 ± 4	$381 \pm 6 / 10^{-6}$
Nitro - benzol ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$)	$15,1 \pm 0,2$	$19,0 \pm 0,4$	$23,6 \pm 0,5$	$28,7 \pm 0,3$	$41,6 \pm 1,0$	$57,5 \pm 1,1 / 10^{-5}$

- ⑥ Tabelle der Hochdruckkonstanten $k_{\text{kor}}.$ (lit/Mol·sec) für $T = 50,0^\circ\text{C}$ der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm./Druck (kp/cm ²)	250	500	750	1000	1500	2000
n-Hexan	18,8 $\pm$ 0,3	27,5 $\pm$ 0,5	37,6 $\pm$ 0,5	52,0 $\pm$ 1,5	86,3 $\pm$ 1,6	135 $\pm$ 5 /10 ⁻⁸
Benzol	40,3 $\pm$ 2,0	59,5 $\pm$ 2,0		103 $\pm$ 3	171 $\pm$ 3	/10 ⁻⁶
Chlor - benzol	132 $\pm$ 2	172 $\pm$ 5	221 $\pm$ 7	281 $\pm$ 7	443 $\pm$ 11	629 $\pm$ 16 /10 ⁻⁶
Aceton	48,3 $\pm$ 0,5	70,6 $\pm$ 0,4	85,9 $\pm$ 1,4	125 $\pm$ 4	193 $\pm$ 3	287 $\pm$ 5 /10 ⁻⁵
Methanol	66,9 $\pm$ 1,4	84,2 $\pm$ 1,1	102 $\pm$ 3	119 $\pm$ 4	165 $\pm$ 6	208 $\pm$ 5 /10 ⁻⁶
Nitro - benzol	11,9 $\pm$ 0,3	14,8 $\pm$ 0,3	18,4 $\pm$ 0,4	22,3 $\pm$ 0,4	31,8 $\pm$ 0,5	44,9 $\pm$ 1,4/10 ⁻⁴

F) AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

1) Bestimmung des Aktivierungsvolumens

Nach der Theorie des Übergangszustandes ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p mit dem Aktivierungsvolumen ΔV_{exp}^* durch folgende Beziehung verbunden:

$$\left(\frac{d \ln k_p}{dP} \right)_T = - \frac{\Delta V_{\text{exp}}^*}{RT} \quad (1A)$$

Diese Gleichung gilt aber nur dann exakt, wenn die durch (1F) definierte "Gleichgewichtskonstante" K^* und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p in dem Konzentrationsmaß Molenbruch bestimmt wird. (1F) lautet:

$$k_p = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot K_x^* \quad (1F)$$

Darin bedeuten k_p die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Druck P , k_B die Boltzmann - Konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum, κ der Übergangskoeffizient, der bei unseren Betrachtungen gleich 1 gesetzt werden soll und K_x^* eine das Gleichgewicht zwischen Übergangszustand und Ausgangszustand charakterisierende Gleichgewichtskonstante. Wird k_p in dem Konzentrationsmaß (Mol/lit) ermittelt, so erfährt (1A) eine zusätzliche Korrektur, die bei hochverdünnten Lösungen mit der Kompressibilität des Lösungsmittels identisch ist. In diesem Fall gilt:

$$\left(\frac{d \ln k_p}{dP} \right)_T = - \frac{\Delta V_{\text{exp}}^*}{RT} - \chi \quad (2F)$$

Zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens ΔV_{exp}^* für einen beliebigen Druckwert P ermittelt man die Steigung $d \log k_p / dP$

der Kurve $\log k_p/k_1 \rightarrow P$ bei diesem Druck. Addiert man zu dem numerischen Betrag dieser Steigung den entsprechenden Kompressibilitätswert χ , so resultiert nach Multiplikation mit RT ($R = 84,77(\text{kp cm}^3/\text{Mol Grad})$) das Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}(P)$. In Abb. (2), (3) und (4) wurden die $\log k_p/k_1 \rightarrow P$ Kurven der einzelnen Reaktionen für die verschiedenen Lösungsmittel dargestellt. Diese lassen erkennen, daß die Druckbeschleunigung in hohem Grade vom Lösungsmittel abhängt. In welchem Maß die Alkylhalogenidkomponente die Größe des Aktivierungsvolumens beeinflusst, zeigt Abb. (5).

Die Kurvensteigung für einen bestimmten Druckwert kann mit Hilfe eines graphischen Verfahrens ermittelt werden. Hierbei werden die Steigungen der Verbindungslinien der zu den ausgewählten Druckwerten gehörenden Kurvenpunkte mit anderen beliebigen Kurvenpunkten bestimmt und durch Extrapolation erhält man dann den Steigungswert für den ausgewählten Druck P. Abb. (6) veranschaulicht das hier beschriebene Verfahren zur Ermittlung der Steigung bei 250 kp/cm^2 an einer beliebigen Kurve.

1a) Ermittlung der Kompressibilität der Lösungsmittel

Erst die Kenntnis der Kompressibilität $\chi(T, P)$ des Lösungsmittels ermöglicht eine exakte Abschätzung des Aktivierungsvolumens. Aus der in Abb. (1) dargestellten Druckabhängigkeit der relativen Molvolumina $V_{T,P}/V_{20,1}$ läßt sich auf Grund der Definition der Kompressibilität die Beziehung (3F) herleiten:

$$\chi = - \frac{1}{V_{T,P}} \frac{d(V_{T,P}/V_{20,1})}{dP} \quad (3F)$$

Der Differentialquotient in (3F) kann wiederum nach dem oben beschriebenen graphischen Ermittlungsverfahren bestimmt werden. Die Multiplikation des numerischen Wertes mit dem entsprechenden Kehrwert der in der Tabelle (2) aufgeführten relativen Molvolumina ergibt die Kompressibilität $\chi(T, P)$. Die berechneten - Werte der einzelnen Lösungsmittel wurden im Anhang

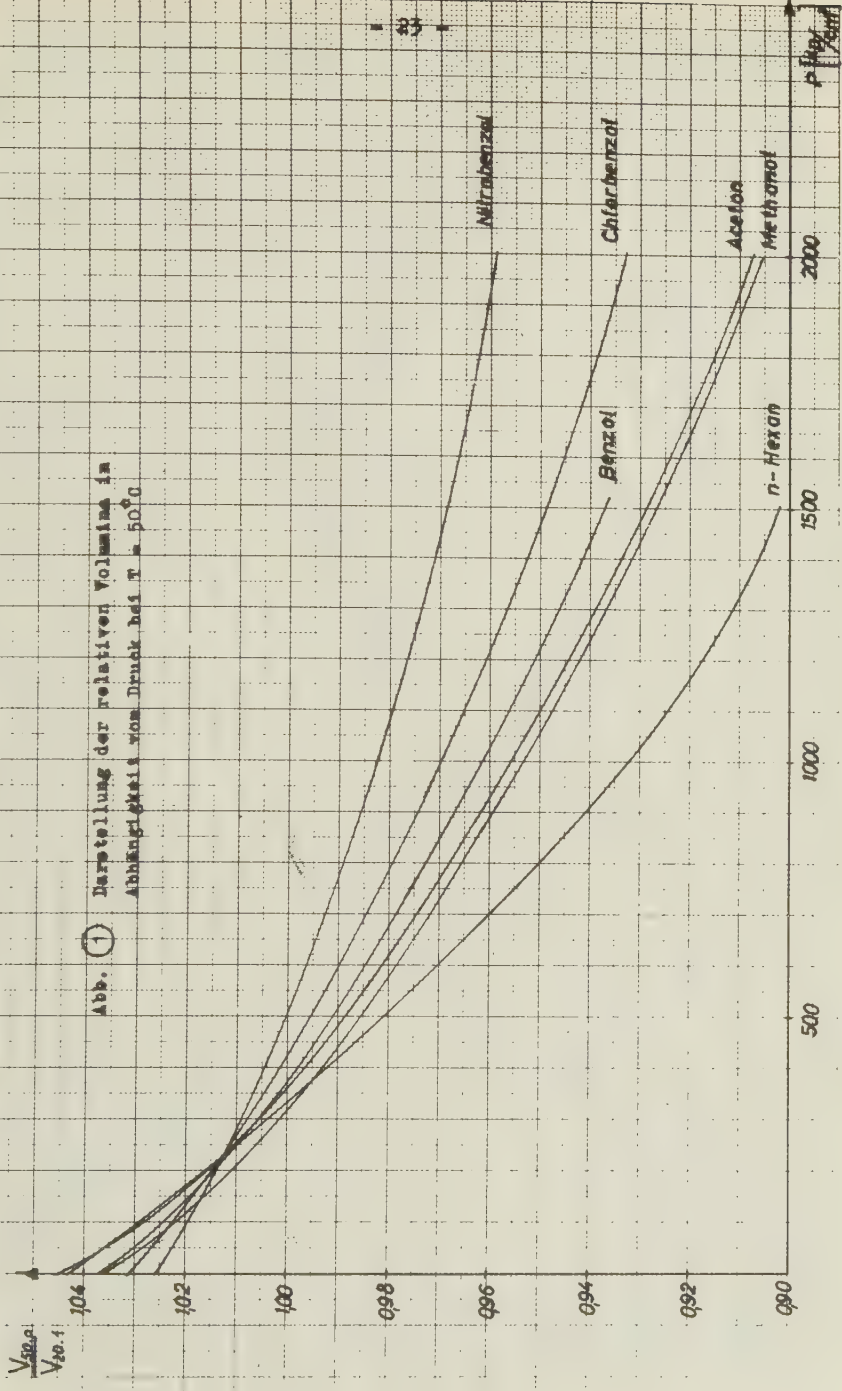


Abb. ① Darstellung der relativen Volumina in Abhängigkeit vom Druck bei $T = 50^\circ\text{C}$

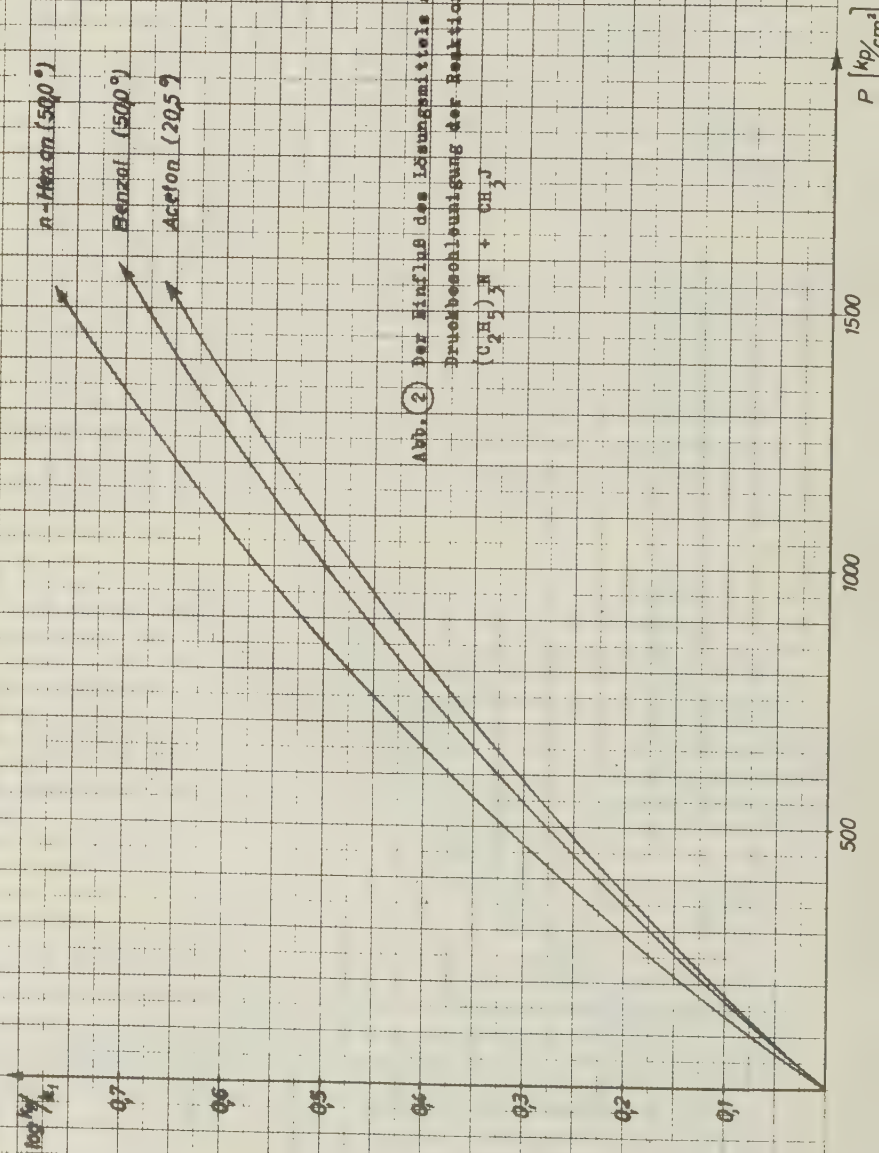


Abb. 2 Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Druckbeeinträchtigung der Reaktion:

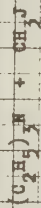
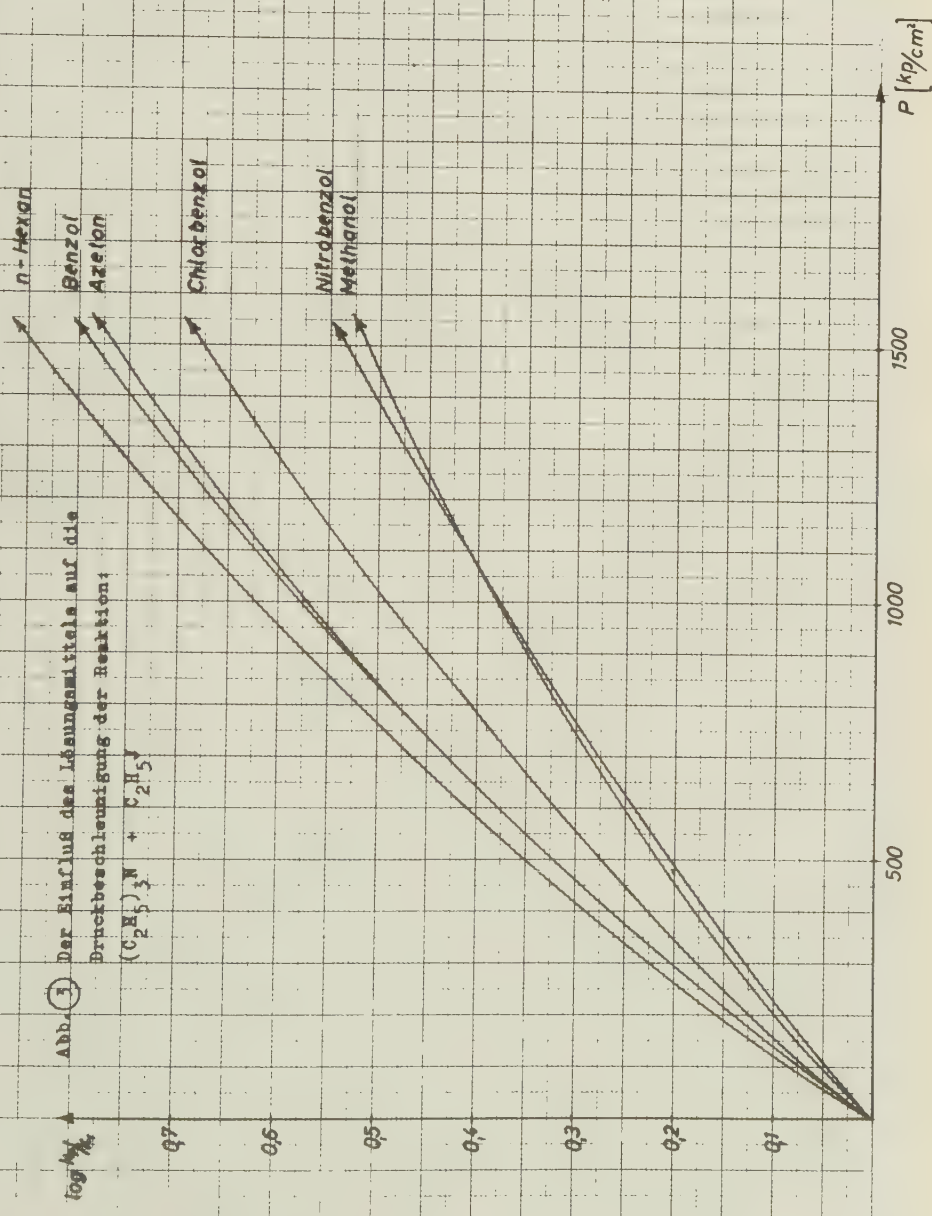


Abb. 3 Der Einfluß des Lösungsmittels auf die
Druckbeschleunigung der Reaktion:
 $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I$



$\log \frac{M}{M_0}$

Granit

Basalt

Wirdbruch

Abb. 14 Der Einfluss des Lösungswassers
auf die Bruchschleunigung

der Reaktion $(CaMg)_2Si_2O_7 + n-5 H_2O$

$P \text{ [kp/cm}^2\text{]}$

2000

1500

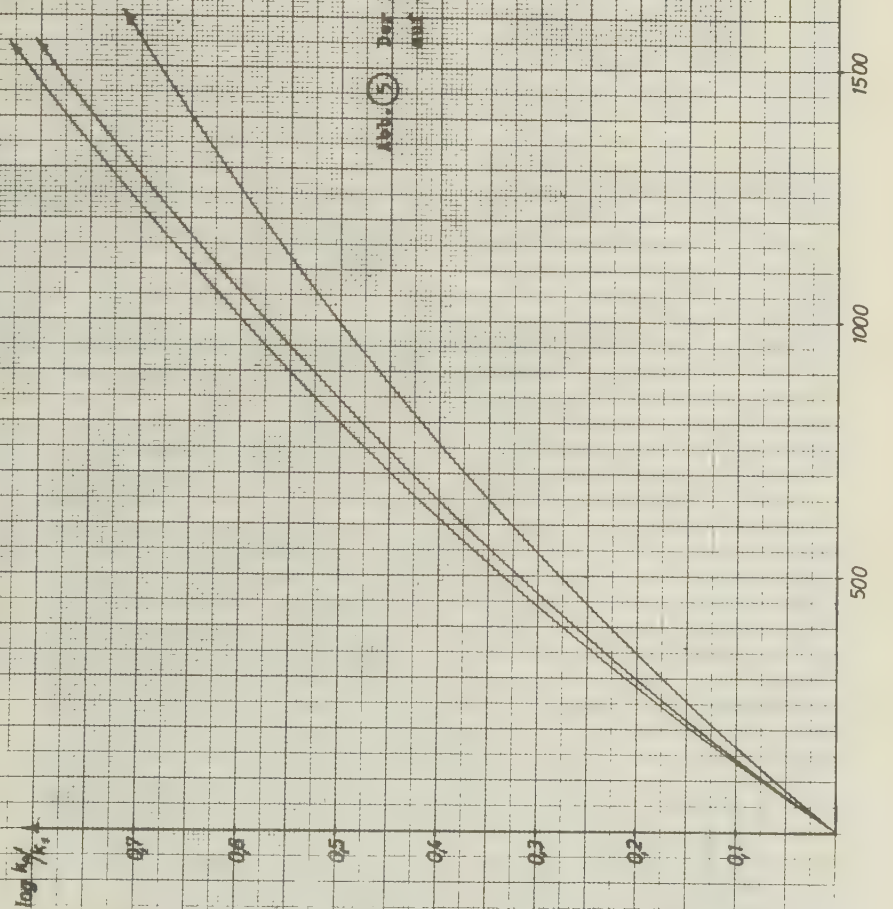
1000

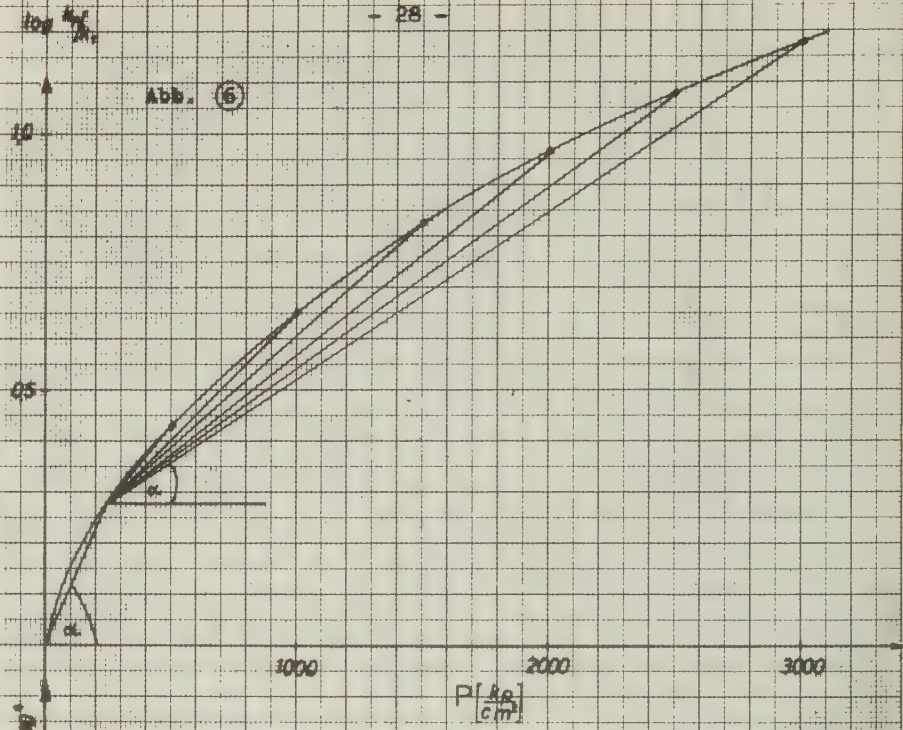
500

$m + Q_1 H_2$ (Benzol)
 $C_2 H_5$ "

CH_3 "

Abb. 5) Der Einfluss der Festkomponente auf die Drucksteigerung





Die Bestimmung der Steigung bei 250 (kg/cm^2)
einer beliebigen Kurve nach der Sekanten-
methode

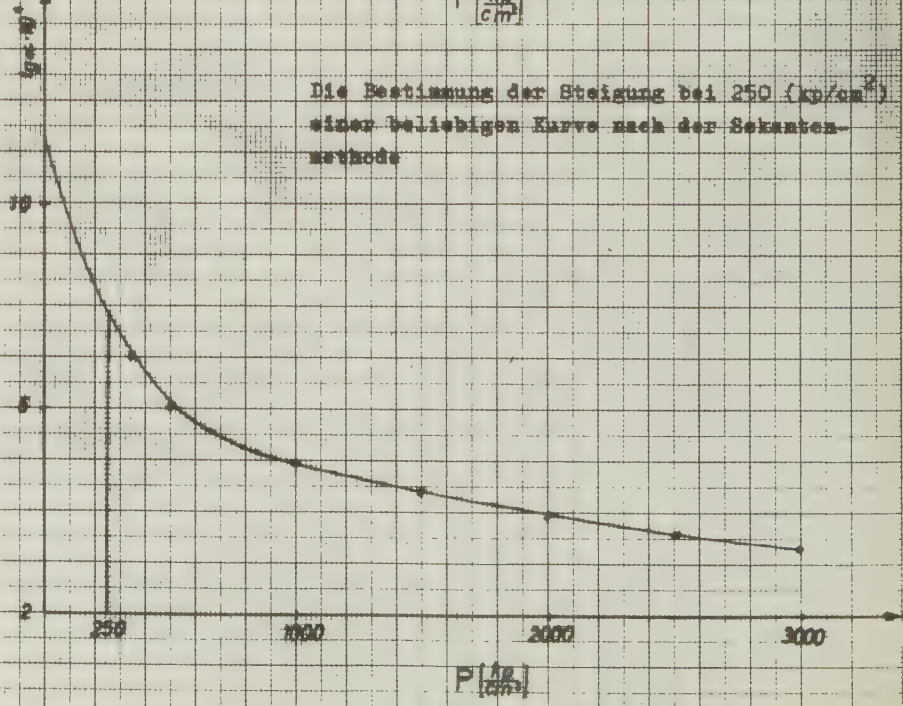
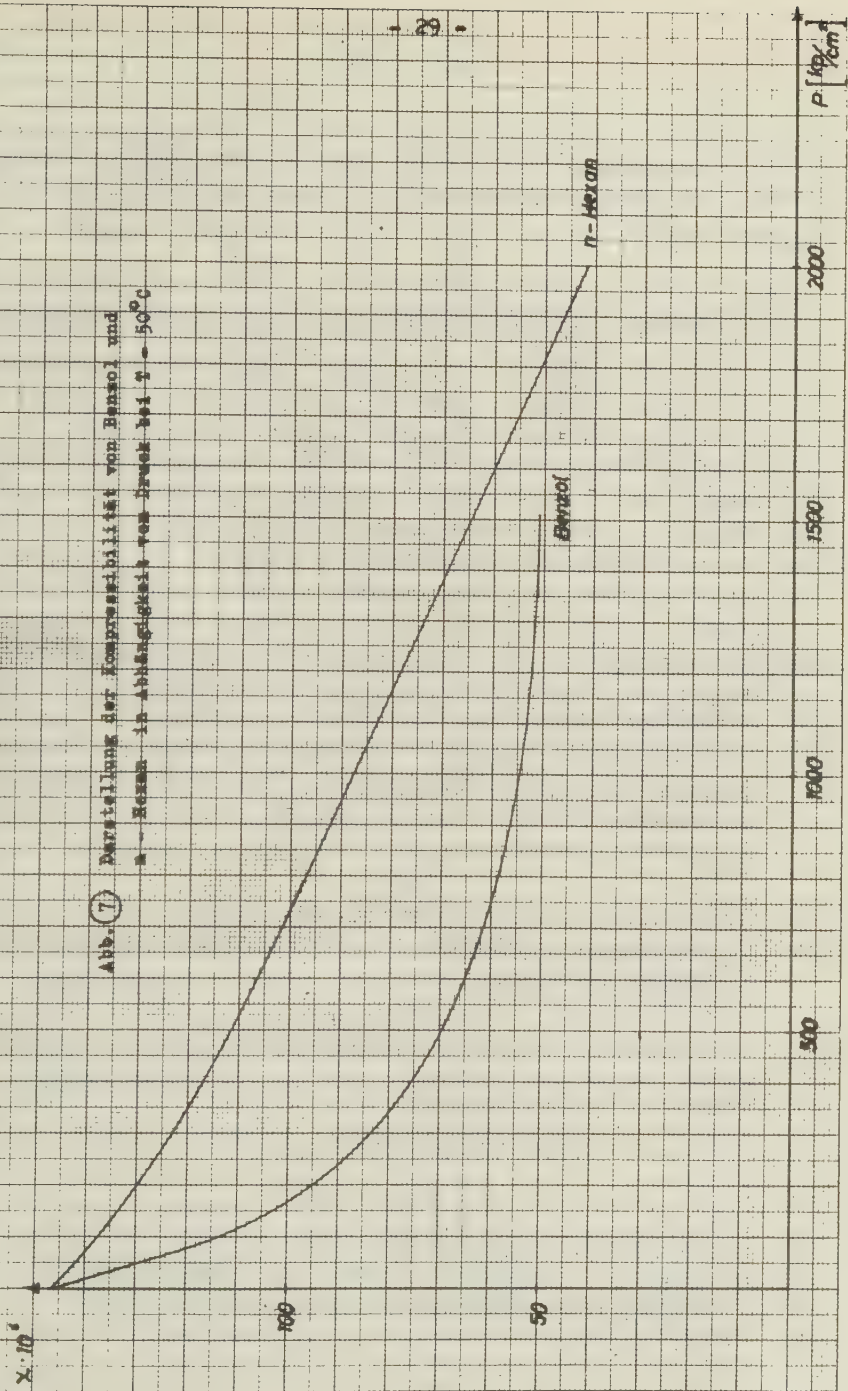


Abb. 7 Darstellung der Kompressibilität von Benzol und n-Heptan in Abhängigkeit vom Druck bei $T = 50^{\circ}\text{C}$



(J₄) zusammengestellt. Abb. ⑦ zeigt als Beispiel die Abhängigkeit der Kompressibilität von n - Hexan und Benzol für T=50,0°C vom Druck.

1b) Tabellarische Zusammenstellung der Aktivierungsvolumina

Die folgenden Tabellen enthalten die Aktivierungsvolumina für T = 50,0°C und P = 1 kp/cm² der einzelnen Reaktionen und die $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ - Werte bei höheren Drucken für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid. Bei den meisten Quaternierungen konnte die Druckbeschleunigung jeweils bei T = 50,0°C bestimmt werden. Die Umsetzung mit Methyljodid in acetonischer Lösung verläuft bei dieser Temperatur jedoch so schnell, daß eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei höheren Drucken wegen der zu kleinen Reaktionszeiten sehr fehlerhaft wäre. Daher führten wir die Druckversuche bei T=20,5°C aus. Wie die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Druckbeschleunigung bei einer Temperaturvariation um 30° ergeben hat (11), sind die Werte von $\log k_p/k_1$ innerhalb der Fehlergrenze temperaturunabhängig. Somit ist es gerechtfertigt, die Steigungswerte $(d \log k_p/k_1/dP)_{20,5^\circ\text{C}}$ für die Berechnung des Aktivierungsvolumens für T = 50,0°C zu verwenden.

- ⑦ Tabelle der Aktivierungsvolumina (ml/Mol) bei T = 50,0°C und Normaldruck der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Druck/Lösm. n-Hexan	Benzol	Aceton	Benzol	Aceton	Nitrobenzol
(kp/cm ²)	(CH ₃ J)			(n - C ₄ H ₉ J)	

1	- 54,3	- 44,1	- 43,3	- 56,4	- 55,6	- 33,8
---	--------	--------	--------	--------	--------	--------

- ⑧ Tabelle der Aktivierungsvolumina (ml/Mol) bei T = 50,0°C und bei verschiedenen Drucken der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid: (s. Abb. ⑧ und ⑨)

Lösm./Druck (kp/cm^2)	1	250	500	750	1000	1500
n - Hexan	- 61,5	- 47,3	- 40,8	- 36,3	- 33,0	- 28,7
Benzol(11)	- 53,6	- 42,6	- 36,4	- 32,3	- 29,7	- 25,7
Chlorbensol	- 46,7	- 37,1	- 30,9	- 27,7	- 25,5	- 23,2
Aceton(11)	- 54,7	- 44,0	- 36,5	- 31,7	- 28,5	- 24,6
Methanol	- 38,2	- 29,4	- 24,8	- 21,7	- 19,8	- 17,2
Nitrobensol	- 31,6	- 27,6	- 24,9	- 22,5	- 21,3	- 19,5

Die Ungenauigkeit der Volumina beträgt etwa 3 - 5 %, d.h. für die ΔV_{exp}^* - Werte bei $P = 1 \text{ kp/cm}^2$ ungefähr $\pm (1,5 - 3,0) \text{ ml/Mol.}$

2) Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstanten

Die ARRHENIUS - Parameter wurden aus den bei mehreren Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten graphisch ermittelt. Die Methode begründet sich auf die Beziehung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4F)$$

Trägt man $\log k$ über $1/T$ auf, so liegen die Meßpunkte auf einer Geraden, deren Steigung $- E_a/4,574$ ist. Der $\log A$ - Wert ist durch den Ordinatenabschnitt bei $1/T = 0$ bestimmt. Abb. (10) zeigt als Beispiel das Diagramm von $\log k \rightarrow 1/T$ für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Methyljodid in Benzol.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a folgt:

$$E_a = - 4,574 \frac{\log k_1 - \log k_2}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (5F)$$

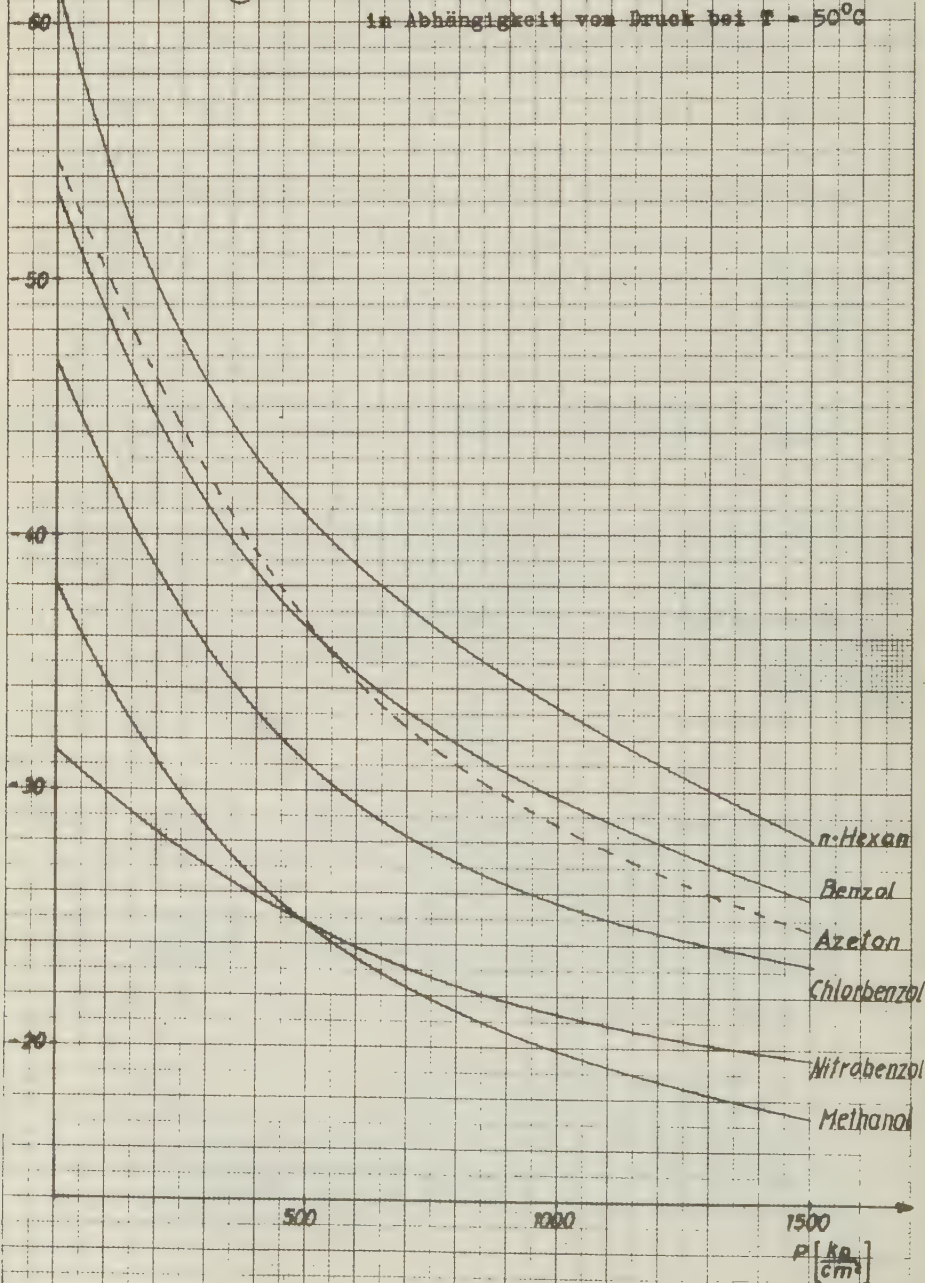
Die zugehörige Aktionskonstante A erhält man durch Einsetzen der Aktivierungsenergie E_a in die Beziehung (4F). Für den

ΔV_{Akt}^*
(ml/mol)

- 32 -

Abb. (8)

Darstellung der Aktivierungsvolumina
in Abhängigkeit vom Druck bei $T = 50^\circ\text{C}$



$$\frac{3D^2}{(2D+1)^3} \cdot \frac{d(1/D)}{dP} \cdot 10^{12}$$

- 33 -

$$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}} \right]$$

Abb. 9

Darstellung der Druckabhängigkeit der $3D^2/(2D+1)^3 \cdot d(1/D)/dP$ - Einheiten als Charakteristika der Solvationsvolumina

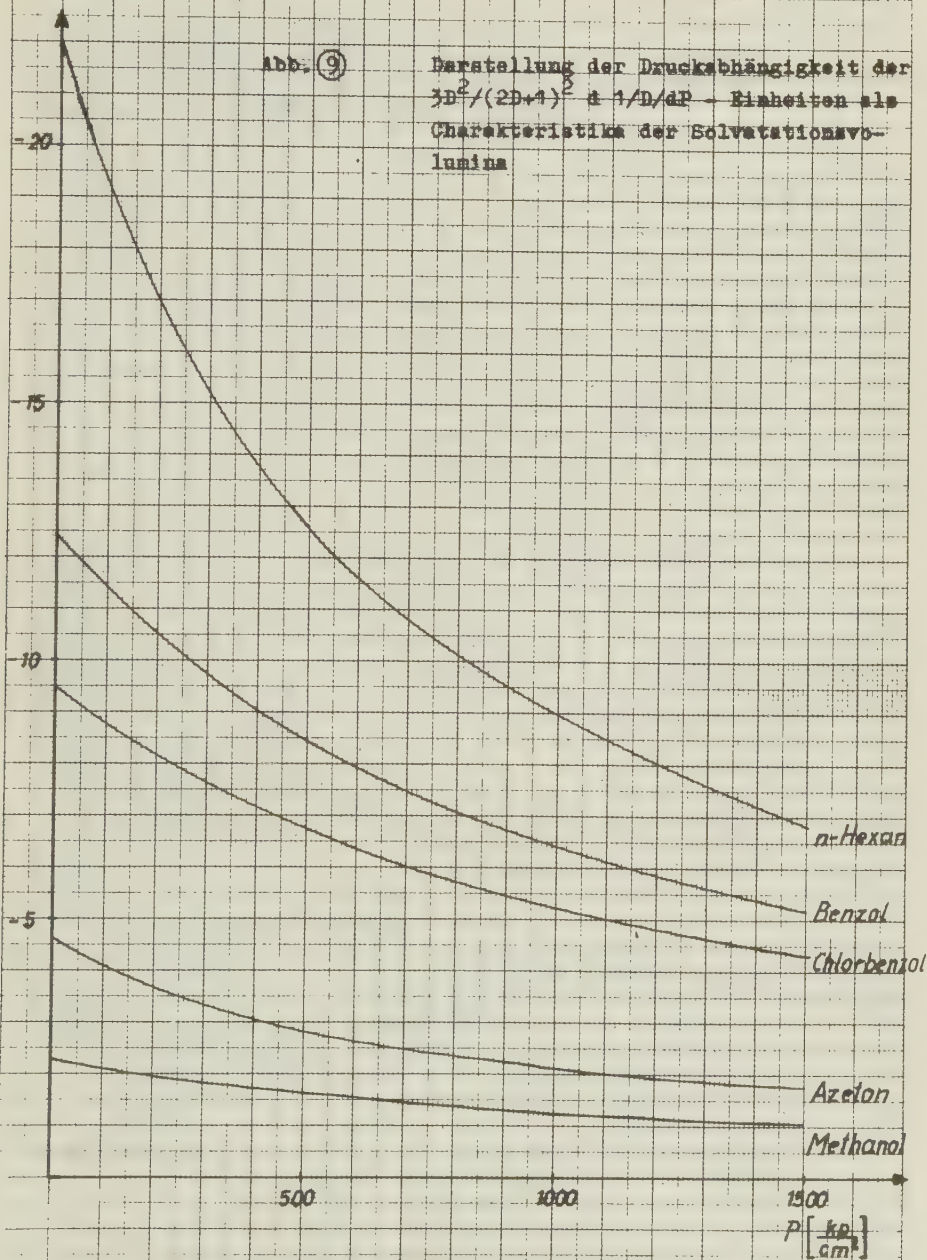
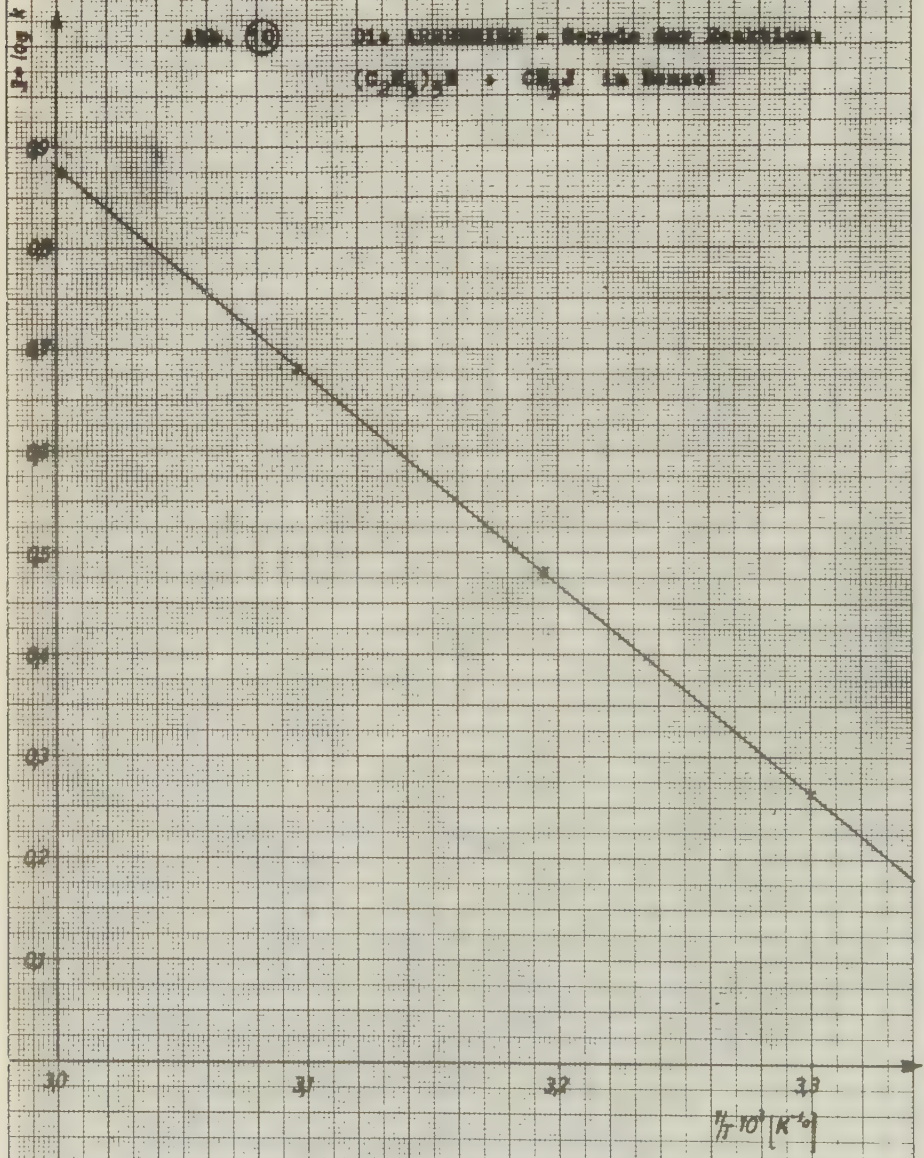


Abb. 10

Die Arrhenius - Gerade der Reaktion:
 $(C_2H_5)_2S + CH_3I$ in Benzol



mittleren prozentischen Fehler in E_a folgt aus Gleichung (5F) durch die Methode der partiellen Differentiation nach Einführung von $\tau = T_1 - T_2 < T_1$ in Näherung:

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = \sqrt{\left(2 \frac{\Delta T_1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_1}{k_1 \ln k_1 / k_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2 \ln k_1 / k_2}\right)^2}$$

Bei einer Einzelfehlerbetrachtung für k_1 und k_2 und T stellt sich der Temperaturfehler als untergeordnet heraus, so daß der Einfluß der Konstantenfehler (im Mittel ungefähr 2,5 %) die Größenordnung des Gesamtfehlers in E_a bestimmt. Dieser beträgt für E_a ungefähr 2 %. Die sich daraus ergebende Ungenauigkeit für $\log A$ beläuft sich auf $\pm 0,2$ Einheiten.

3) Berechnung der thermodynamischen Aktivierungsgrößen

$$\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger \text{ und } \Delta S^\ddagger$$

3a) Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$

Der Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ liegt die Beziehung (1F) zugrunde

$$k_p = \frac{k_B T}{h} \cdot K_x^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1F)$$

Wie schon erwähnt, gilt diese Gleichung nicht mehr exakt für den Fall, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in dem Konzentrationsmaß (Mol/lit) bestimmt wird. Für hochverdünnte Lösungen folgt auf Grund der Beziehung (siehe 24,25):

$$K_c^\ddagger = K_x^\ddagger V_L^{-\sum \nu_i}$$

statt (1F)

$$k_p(c) = \frac{k_B T}{h} K_x^\ddagger V_L^{-\sum \nu_i} \quad (6F)$$

Hierin bedeuten V_L das Molvolumen des Lösungsmittels und $\sum \nu_i$ die Summe der in der Reaktionsgleichung auftretenden stöchiometrischen Koeffizienten (positiv für die entstehenden, negativ für die verschwindenden Stoffe), die bei unseren Reaktionen den Wert - 1 hat. Für die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G'$ erhält man somit folgenden Ausdruck:

$$\Delta G_T = RT \cdot 2,303 \left(\log k_B T/h + \log V_L - \log k_p(c) \right)$$

mit

$$\begin{aligned} k_B &= 1,3807 \cdot 10^{-16} \quad (\text{erg/Grad}) \\ h &= 6,626 \cdot 10^{-27} \quad (\text{erg} \cdot \text{sec}) \\ R &= 1,9867 \quad (\text{cal/Grad Mol}) \end{aligned}$$

3b) Die Aktivierungsenthalpie ΔH^*

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^* wird häufig der Aktivierungsenergie E_a gleichgesetzt. Der Vergleich zwischen der ARRHENIUS-Beziehung und der Gleichung (6F) ergibt jedoch, daß ΔH^* kleiner ist als E_a und zwar um einen Betrag (von etwa 1 kcal/Mol), der außerhalb der Fehlergrenze der Aktivierungsenergie liegt. Zwischen den Größen E_a und ΔH^* besteht, wie sich leicht zeigen läßt, folgender Zusammenhang:

$$E_a = RT + \Delta H^* + RT^2 \left(\frac{d \ln V_L}{dT} \right)_P$$

$(d \ln V_L / dT)_P$ ist dabei mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α des Lösungsmittels identisch. Die Ermittlung von α erfolgte analog der von χ mit Hilfe des schon öfters erwähnten graphischen Ermittlungsverfahrens. (siehe Tabelle (10)) Für die Aktivierungsenthalpie ΔH^* folgt somit:

$$\Delta H_T^* = E_a - RT - \alpha \cdot RT^2 \quad (7F)$$

3c) Die Aktivierungsentropie ΔS^*

Die Aktivierungsentropie ΔS^* kann in einfacher Weise über die GIBBS - HELMHOLTZ'sche Beziehung (8F) oder aus der Aktivitätskonstanten A (26) der ARRHENIUS - Gleichung berechnet werden. Es gelten:

$$\Delta S_T^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T} \quad (8F)$$

bezw.

$$A = e \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot V_L \cdot e^{\alpha T} \cdot e^{\Delta S^*/R}$$

$$\Delta S_T^* = R (\ln A - 1 - \ln k_B T/h - \ln V_L - \alpha T) \quad (9F)$$

3d) Tabellarische Zusammenstellung der Aktivierungsgrößen

Die folgenden Tabellen enthalten die Werte der Aktivierungsgrößen ΔG^* , ΔH^* und ΔS^* für $T = 50,0^\circ\text{C}$ und Normaldruck und weiterhin die entsprechenden Werte für $\log A$ und der Aktivierungsenergie E_a der einzelnen Reaktionen. Die Molvolumina V_L und der thermische Ausdehnungskoeffizient α für $T = 50,0^\circ\text{C}$ und Normaldruck wurden in der Tabelle (10) aufgeführt.

Tabelle (9) : Die Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid

Lösm.	ΔG_{exp}^* (kcal/Mol)	ΔH_{exp}^* (kcal/Mol)	ΔS_{exp}^* (Cl/Mol)	E_a (kcal/Mol)	$\log A$
n - Hexan (CH ₃ J)	29,2±0,2	13,4±0,3	- 49,1±0,8	14,3±0,3	4,86±0,20
Benzol	25,3 "	8,5±0,2	- 52,4 "	9,4±0,2	3,96 "
Aceton	23,7 "	8,2 "	- 48,1 "	9,2 "	4,88 "
Benzol (n-C ₄ H ₉ J)	30,2 "	12,4 "	- 55,0 "	13,3 "	3,39 "
Aceton	28,3 "	11,5 "	- 51,7 "	12,5 "	4,09 "
Nitrobenzol	27,8 "	12,2 "	- 48,8 "	13,0 "	4,74 "

Tabelle ⑩ : Die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm.	V_L	$\alpha \cdot 10^4$	ΔG_{exp}^*	ΔH_{exp}^*	ΔS_{exp}^*	E_a	log A
	(ml/Mol)	(1/Grad)	(kcal/Mol)	(kcal/Mol)	(Cl/Mol)	(kcal/Mol)	
n-Hexan	135,7	14,6	32,3 $\pm$ 0,2	16,1 $\pm$ 0,3	- 50,3 $\pm$ 0,8	17,0 $\pm$ 0,3	4,67 $\pm$ 0,20
Benzol	92,3	13,5	28,6 "	11,8 $\pm$ 0,2	- 52,1 "	12,7 $\pm$ 0,2	4,03 "
Chlor - benzol	104,8	10,1	27,9 "	11,5 "	- 50,7 "	12,4 "	4,34 "
Aceton	76,9	16,8	26,9 "	11,1 "	- 49,0 "	12,1 "	4,69 "
Methanol	41,9	12,3	27,7 "	18,5 "	- 28,5 "	19,4 "	8,85 "
Nitro - benzol	104,9	8,68	26,4 "	11,7 "	- 46,5 "	12,5 "	5,23 "

Zu den hier aufgeführten Werten der Aktivierungsenergie und log A gibt es in der Literatur einige Vergleichsdaten. (1,2,3,4 und 5) Die Übereinstimmung ist immer dann zufriedenstellend, wenn die Aktivierungsenergie und damit log A in dem von uns untersuchten Temperaturintervall bestimmt wurden. In den Fällen, in denen MENSCHUTKIN, HINSHELWOOD und GRIMM ihre Experimente bei höheren Temperaturen als wir es getan haben durchführten, ergeben sich recht erhebliche Abweichungen. Unsere Werte von E_a und log A sind stets größer als die der genannten Forscher. Diese Diskrepanz läßt sich vermutlich damit erklären, daß diese Größen noch von der Temperatur abhängig sind.

G) BESTIMMUNG DER VOLUMENÄNDERUNG ΔV^0

Bei "idealen" Lösungen, bei denen keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auftreten, setzt sich das Gesamtvolumen der Lösung additiv aus den Volumina der reinen Komponenten zusammen. Abgesehen von diesem Spezialfall, es treten in den meisten Fällen Wechselwirkungen zwischen den Lösungskomponenten auf, besteht keine Additivität der Volumina. Die Einführung partieller Molvolumina $\bar{V}_i$ gestattet jedoch, das Gesamtvolumen einer nicht idealen Lösung durch Summation dieser Größen zu bestimmen. Die in der Einleitung definierte Volumenänderung ΔV^0 , die mit dem Lösungsvorgang der Reaktanten verbunden ist, stellt somit die Differenz der Volumina der realen und der "hypothetisch, idealen" Lösung dar. Bei Verwendung molarer Größen erhält man durch einen Vergleich der Summe der partiellen Molvolumina $\bar{V}_i$ mit der Summe der reinen Molvolumina V_i die Volumenänderung ΔV^0 zu:

$$\Delta V^0 = \left[\left(\frac{dV_{RX}}{dn} \right)_{R_3N, Lösm.} + \left(\frac{dV_{R_3N}}{dn} \right)_{RX, Lösm.} + \left(\frac{dV_{Lösm.}}{dn} \right)_{RX, R_3N} \right]_{P, T} - (V_{RX} + V_{R_3N} + V_{Lösm.})_{P, T} \quad (1G)$$

Die Bestimmung der partiellen Molvolumina $\bar{V}_i$ in der ternären Lösung ist jedoch wegen der sofort eintretenden Reaktion nicht möglich. Wir haben daher die Volumenänderung $(\bar{V}_1 - V_1)$ der beiden gelösten Reaktanten getrennt bestimmt und diese dann addiert. Dabei wurde vorausgesetzt, daß im Verlauf der Mischung beider Lösungen wegen der relativ großen Verdünnung (0,1 molar) die Wechselwirkungen zwischen den gelösten- und den Lösungsmittelmolekülen nicht durch das Dazwischentreten fremder Moleküle in irgendeiner Weise beeinflusst werden.

1) Ermittlung der scheinbaren Molvolumina

Zur experimentellen Ermittlung des partiellen Molvolumens eines gelösten Stoffes benutzt man gewöhnlich das der Messung leicht zugängliche scheinbare Molvolumen ϕ_1 dieses Stoffes. Diese Größe wird im Fall einer binären Lösung die Volumenänderung des ganzen Zweistoffsystems zuditiert, während das Verhalten des Lösungsmittels als ideal angesehen wird. Da zwischen dem partiellen Molvolumen $\bar{V}_1$ und dem scheinbaren Molvolumen ϕ_1 der Zusammenhang besteht (27):

$$\bar{V}_1 = \phi_1 + n_1 \left(\frac{d\phi_1}{dn_1} \right)_{n_{\text{Lös.}}, P, T}$$

gilt für hochverdünnte Lösungen ($n_1 \rightarrow 0$) das eben über ϕ_1 Gesagte auch für das partielle Molvolumen, denn in diesem Fall werden beide Größen identisch. Das heißt die Volumenänderung einer binären Lösung, die beim Auflösen des Reaktanten in einer großen Menge des Lösungsmittels eintritt, wird nach (1G) nur durch $(\bar{V}_1 - V_1)$ bestimmt, während $(V_{\text{Lös.}} - V_{\text{Lös.}})$ vernachlässigbar klein wird. (27)

Da wir mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet haben, kann der Gesamtvolumeneffekt ΔV^0 mit Hilfe der scheinbaren Molvolumina bestimmt werden. Für ΔV^0 gilt nunmehr:

$$\Delta V^0 = (\phi_{R_3N} - V_{R_3N}) + (\phi_{RX} - V_{RX}) \quad (2G)$$

Das scheinbare Molvolumen ϕ_1 eines Stoffes in Lösung kann durch einfache Dichtemessungen ermittelt werden. Nach einer von WEISS - BERGER (28) angegebenen Formel gilt für ϕ_1 :

$$\phi_1 = \frac{M_1}{d_{\text{Lös.}}} - 1000 \frac{d_{\text{Lös.}} - d_{\text{Lös.}}}{c_1 d_{\text{Lös.}}} \quad (3G)$$

Darin bedeuten M_1 das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, $d_{\text{Lös.}}$ und $d_{\text{Lös.}}$ die Dichten des reinen Lösungsmittels bzw. der Lösung und c_1 die Konzentration (Mol/lit) der Lösung.

2) Experimentelle Dichtemessungen

Zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichten haben wir das Pyknometerverfahren angewendet. Durch Differenzwägung ermittelten wir, wieviel das Pyknometer einerseits von der Versuchsflüssigkeit (G_F in Gramm) und andererseits von bidestilliertem Wasser (G_W in Gramm) bei gleicher Temperatur ($T = 40,0^\circ\text{C}$) faßt. Aus dem sogenannten Tauchgewichtsverhältnis

$$\tau_L \frac{40}{40} = \frac{G_F}{G_W} \quad (\text{in Luft})$$

erhält man nach Umrechnung auf $\tau_L 40/4$ durch Reduktion auf das Vakuum die Dichte d^{40} der Versuchsflüssigkeit. (siehe dazu (29)) Bei der Korrektur des Tauchgewichtsverhältnisses $\tau_L 40/4$ auf das Vakuum haben wir den Mittelwert der Luftdichte von $0,00120 \text{ (g/lit)}$ verwendet. Dies ist nach WEISSBERGER (28) dann noch gerechtfertigt, wenn die Dichten mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ - Einheiten bestimmt werden. (siehe unten)

Wie aus der Gleichung (3G) ersichtlich ist, erfordern die Dichtemessungen der Lösung und des Lösungsmittels ein hohes Maß an Genauigkeit, da diejenige von ϕ_1 durch die Differenz $\Delta d = d_{\text{Lös.}} - d_{\text{Lös.}}$ bestimmt wird. Ein Fehler von z.B. $\pm 10^{-4}$ - Einheiten in der Dichte wirkt sich bei 0,1 molaren Lösungen in ϕ_1 mit $\pm 1 \text{ ml/Mol}$ aus. Für Dichtemessungen mit einem Fehler in dieser Größenordnung benötigt man Bikapillarpyknometer (28). Das von uns verwendete Pyknometer, das eine Dichtemessung auf $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten der Dichte ermöglichte, wurde von KEIM (18) schon ausführlich beschrieben. Dabei handelt es sich um ein u - rohr - artiges Pyknometer mit zwei Kapillarschenkeln von 0,2 - bzw. 2,0 mm innerem Durchmesser. Wegen der relativ niedrigen Siedepunkte von Methyljodid und einiger Lösungsmittel haben wir alle Dichtemessungen bei $T = 40,0^\circ\text{C}$ durchgeführt, obwohl die Bestimmung der Aktivierungsvolumina bei $T = 50,0^\circ\text{C}$ erfolgte. Da die Temperaturvariation in bezug auf das Aktivierungsvolumen ΔV_{exp}^* innerhalb der Fehlergrenze keinen Unterschied brachte (11), (18), scheint es gerechtfertigt zu sein, auch für ΔV^0 eine solche Temperaturunabhängigkeit anzunehmen.

Zur Bestimmung der Dichten der Lösungen, Lösungsmittel und Reaktanten haben wir 4 - 5 Messungen durchgeführt. Das Pyknometer wurde mittels eines Kapillartrichters aufgefüllt, danach bei $T = 40,0^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert (6 - 7 min.) und nach Verschluss der Kapillaren durch Schliffkappen auf $\pm 0,1 \text{ mg}$ genau gewogen. Die Abweichungen der einzelnen Dichten vom Mittelwert liegen in der Größenordnung von $\pm 5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ - Einheiten.

3) Zusammenstellung der scheinbaren Molvolumina ϕ_i und der Volumenänderungen ΔV^0

Die folgenden Tabellen enthalten die scheinbaren Molvolumina ϕ_i , die Volumenänderungen der einzelnen Reaktanten $\Delta V_{O,R}$ und die Gesamtvolumenänderungen ΔV^0 . Die experimentellen Einzelwerte werden im Anhang J₅ aufgeführt. Alle hier erwähnten Werte der Größen ϕ_i , $\Delta V_{O,R}$ und ΔV^0 für Methyljodid bis auf diejenigen für n - Hexan wurden der Arbeit von KEIM (18) entnommen.

(11) Tabelle der scheinbaren Molvolumina ϕ_i der Reaktanten und deren Differenzen $\Delta V_{O,R}$ zum Molvolumen der entsprechenden Reaktanten. Die Molvolumina der einzelnen Komponenten bei $T = 40,0^{\circ}\text{C}$ und Normaldruck haben folgende Werte:

Methyljodid	=	$64,0 \pm 0,1$	(ml/Mol)
Äthyljodid	=	$83,1 \pm 0,1$	"
n - Butyljodid	=	$116,5 \pm 0,1$	"
Triäthylamin	=	$142,4 \pm 0,1$	"

Lösm.	$\phi_i(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ (ml/Mol)	$\Delta V_{O,R}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ (ml/Mol)	$\phi_i((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})$ (ml/Mol)	$\Delta V_{O,R}((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})$ (ml/Mol)
n - Hexan (0,3 n) (0,1 n)	+ $90,3 \pm 0,7$	+ $7,2 \pm 0,7$	+ $141,9 \pm 0,5$ + $141,6 \pm 1,5$	- $0,5 \pm 0,5$ - $0,8 \pm 0,8$
Benzol (0,1 n)	+ $87,8 \pm 1,3$	+ $4,7 \pm 1,3$	+ $141,7 \pm 1,7$	- $0,7 \pm 1,7$
Chlorbenzol (0,1 n)	+ $86,1 \pm 1,1$	+ $3,0 \pm 1,1$	+ $139,9 \pm 1,1$	- $2,5 \pm 1,1$
Aceton (0,1 n)	+ $89,2 \pm 1,6$	+ $6,1 \pm 1,6$	+ $141,6 \pm 1,5$	- $0,8 \pm 1,5$
Methanol (0,1 n)	+ $91,1 \pm 1,5$	+ $8,0 \pm 1,5$	+ $131,8 \pm 1,5$	- $10,6 \pm 1,5$
Nitrobenzol (0,1 n)	+ $83,7 \pm 0,8$	+ $0,6 \pm 0,8$	+ $135,1 \pm 1,0$	- $7,3 \pm 1,0$

Tabelle (11) : (0,1 n Lösungen)

Lösm.	$\phi(\text{CH}_3\text{J})$ (ml/Mol)	$\Delta V_{o,R}(\text{CH}_3\text{J})$ (ml/Mol)	$\phi(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J})$ (ml/Mol)	$\Delta V_{o,R}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J})$ (ml/Mol)
n - Hexan	+ 73,7 $\pm$ 1,4	+ 9,7 $\pm$ 1,4		
Benzol	+ 68,7 $\pm$ 1,5	+ 4,7 $\pm$ 1,5	+ 121,1 $\pm$ 1,6	+ 4,6 $\pm$ 1,6
Aceton	+ 70,0 $\pm$ 2,0	+ 6,0 $\pm$ 2,0	+ 121,7 $\pm$ 1,2	+ 5,2 $\pm$ 1,2
Nitrobenzol			+ 116,0 $\pm$ 1,0	- 0,5 $\pm$ 1,0

(12) Tabelle der Gesamtvolumenänderungen ΔV^o :

Lösm.	$\Delta V^o(\text{ml/Mol})$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\Delta V^o(\text{ml/Mol})$ $\text{CH}_3\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\Delta V^o(\text{ml/Mol})$ $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
n - Hexan	+ 6,7 $\pm$ 1,5	+ 8,9 $\pm$ 2,0	
Benzol	+ 4,0 $\pm$ 2,0	+ 4,0 $\pm$ 2,0	+ 3,9 $\pm$ 2,0
Chlorbenzol	+ 0,5 $\pm$ 1,5		
Aceton	+ 5,3 $\pm$ 2,0	+ 5,2 $\pm$ 2,0	+ 4,4 $\pm$ 2,0
Methanol	- 2,6 $\pm$ 2,0		
Nitrobenzol	- 6,7 $\pm$ 1,8		- 7,8 $\pm$ 1,5

Die hier aufgeführten Größen $\Delta V_{o,R}$ und ΔV^o sind mit einem beachtlichen Relativfehler behaftet. Ihre numerischen Werte können daher nur größenordnungsmäßig und hinsichtlich des Vorzeichens ausgewertet werden. Bei der Bestimmung der Gesamtvolumenänderung ΔV^+ (siehe Kap. H₂ und Einleitung) zeigt sich jedoch, daß die Berücksichtigung dieser Beträge vor allem hinsichtlich des Vorzeichens von Bedeutung ist.

H) THEORETISCHE BERECHNUNG DER AKTIVIERUNGSGRÖSSEN

1) Die Theorie der elektrostatischen Wechselwirkung

Bei der theoretischen Berechnung der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und den Lösungsmittelmolekülen hat man sich meist darauf beschränkt, nur die elektrostatischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Alle anderen zwischenmolekularen Wechselwirkungen werden dabei vernachlässigt. Derartige Abschätzungen können mit Hilfe der Kontinuumsvorstellung in recht einfacher und übersichtlicher Weise durchgeführt werden. Man setzt dabei voraus, daß das Lösungsmittel als ein "Medium ohne Struktur" mit unveränderlicher Dielektrizitätskonstanten D charakterisiert werden kann. Die Dielektrizitätskonstante des Kontinuums entspricht der makroskopischen D des Lösungsmittels, in welchem die elektrostatischen Wechselwirkungen auf den Bruchteil $1/D$ geschwächt werden. Der bekannteste Versuch, die freie Solvatationsenthalpie von Ionen der Ladung $z \cdot e$ und dem Radius r über die Änderung des elektrischen Feldes der betreffenden Ionen beim Übergang vom Vakuum zu einem Lösungsmittel gegebener D auf Grund einfacher Kontinuumsvorstellung zu berechnen, stammt von BORN (30). Die Differenz der Feldenergien entspricht dabei der freien Solvatationsenthalpie $\Delta G_{\text{solv.}}$. Bei der Überführung von 1 Mol dieser Ionen gilt:

$$\Delta G_{\text{solv.}} = - \frac{N_L z \cdot e}{r} \left(1 - 1/D \right) \quad (1H)$$

Ihre Anwendung zur Berechnung der uns interessierenden Aktivierungsgrößen $\Delta G_{\text{solv.}}^\ddagger$ oder $\Delta V_{\text{solv.}}^\ddagger$ ist jedoch nicht sinnvoll, da der Übergangszustand nicht als Ion, sondern als "Dipolmolekül" bzw. als Quasi-Zwitterion vorliegt. Eine Beziehung, die die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Dipol- bzw. Multipolmolekülen oder Quasi-Zwitterionen und den Lösungsmittelmolekülen beschreibt, hat KIRKWOOD (31) entwickelt. KIRKWOOD hat analog zu BORN mit Hilfe der Kontinuumsvorstellung für die freie Solvatationsenthalpie eines Mols kugelförmiger

Dipolmoleküle folgenden Ausdruck hergeleitet:

$$\Delta G_{\text{solv.}} = - \frac{N_L \mu^2}{r^3} \frac{D - 1}{2D + 1} \quad (2H)$$

Darin bedeuten μ das Dipolmoment, r der Radius des Dipolmoleküls und D die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Für die entsprechende Aktivierungsgröße ΔG_{solv}^* folgt:

$$\Delta G_{\text{solv}}^* = - \frac{N_L \mu^2}{r_*^3} \frac{D - 1}{2D + 1} \quad (3H)$$

Der Index $*$ bezieht sich wiederum auf den Übergangszustand. Die Beziehung (3H) gilt streng genommen nur für "ideale, punktförmige" Dipolmoleküle. Ihre Anwendung ist daher mit Schwierigkeiten verbunden, da man vorerst nur hypothetische Vorstellungen über Form und Ladungsverteilung des Übergangszustandes besitzt. Setzt man ihre Anwendbarkeit voraus, dann sollte eine Lösungsmittelvariation nach abgestufter D bei der gleichen Reaktion einen der Theorie entsprechenden Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Aktivierungsgrößen und der Dielektrizitätskonstanten (polare Eigenschaften) der Lösungsmittel aufzeigen. In welchem Maße dies für die einzelnen Aktivierungsgrößen zutrifft, soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

2) Ermittlung der Solvatationsvolumina $\Delta V_{\text{solv.}}^* = \Delta V_2^*$

In der Thermodynamik besteht zwischen der freien Enthalpie G und dem Volumen V folgende Beziehung:

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{d\Delta G}{dP} \right)_T = \Delta V$$

Die Differentiation der nach KIRKWOOD definierten Solvatationsenthalpie ΔG_{solv}^* nach P führt somit zu dem Solvatationsvolumen $\Delta V_{\text{solv.}}^*$. Diese Größe ist also mit jenem Anteil am experimentell bestimmten Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{exp.}}^*$, der in der Ein-

leitung mit ΔV_2^* bezeichnet wurde, identisch. Es gilt:

$$\left(\frac{d \Delta G_{\text{solv.}}^*}{dP} \right)_T = \Delta V_2^* = \frac{N_L \mu_s^2}{r_s^3} \frac{3D^2}{(2D+1)^2} \frac{d(1/D)}{dP} + \frac{3 N_L \mu_s^2}{r_s^4} \frac{D-1}{2D+1} \frac{dr_s}{dP} \quad (4H)$$

Zur Berechnung des Solvatationsvolumens ΔV_2^* ist also die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und die des Radius des Übergangszustandes erforderlich. Die letztere läßt sich nur schwer abschätzen. Man kann jedoch erwarten, daß bei niedrigen Drucken r_s nicht vom Druck beeinflusst wird. Betrachtet man nämlich den Übergangskomplex samt seiner Solvathülle, in der die Lösungsmittelmoleküle mehr oder weniger stark angeordnet sind, als ein einheitliches Gebilde, so sollte in niedrigem Druckbereich die Kompressibilität des Gebildes allein durch die dichtere Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in der Solvatschicht bestimmt werden. Man darf also annehmen, daß in diesem Druckbereich r_s druckunabhängig ist. Demnach wäre also dr_s/dP bei geringen Drucken Null. In einem anderen Zusammenhang (s. nächstes Kapitel) werden wir nochmals auf diese Annahme zu sprechen kommen. Mithin folgt für ΔV_2^* :

$$\Delta V_2^* = \frac{N_L \mu_s^2}{r_s^3} \frac{3D^2}{(2D+1)^2} \frac{d(1/D)}{dP} \quad (5H)$$

Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurde von KYROPOULOS (32) untersucht. OWEN und BRINKLEY (33) geben jedoch eine Formel für die Druckabhängigkeit der D an, mit deren Hilfe durch Differentiation nach P der jeweilige Wert $d(1/D)/dP$ erhalten werden kann. Diese Formel haben wir benutzt. Nach OWEN und BRINKLEY gilt:

$$\frac{D_1}{D_P P} = 1 - A D_1 \log \frac{B+P}{B+1} \quad (6H)$$

Hierin bedeuten A und B Stoffkonstanten des Lösungsmittels, D_1 und D_P die Dielektrizitätskonstante bei Normaldruck bzw. bei dem Druck P, wobei P in bar gemessen wird. Aus (6B) folgt für $d(1/D)/dP$:

$$\left(\frac{d(1/D)}{dP} \right)_P = - \frac{0,4343 A}{B + P}$$

Das Produkt der von D abhängigen Faktoren haben wir für alle verwendeten Lösungsmittel bis auf Nitrobenzol in dem Druckbereich von 1 kp/cm^2 - 1500 kp/cm^2 für $T = 20,0^\circ\text{C}$ berechnet. Wie man der Arbeit von KYROPOULOS entnehmen kann, ist dD/dP von der Temperatur unabhängig. Dies gilt zwar nicht streng für das Verhältnis $3D^2/(2D + 1)^2$ und ebenfalls nicht für den Faktor $d(1/D)/dP$. Näherungsweise werden jedoch in dieser Arbeit die Werte der Tabelle (13), nämlich die Werte von $3D^2/(2D + 1)^2 \cdot d(1/D)/dP$ für einen Vergleich mit den experimentell bestimmten ΔV^* bei $T = 50,0^\circ\text{C}$ herangezogen. Das Produkt der von D abhängigen Glieder hat die Dimension cm^2/dyn und die Maßzahl 10^{-12} .

- (13) Tabelle der $3D^2/(2D + 1)^2 d(1/D)/dP$ - Einheiten für $T = 20,0^\circ\text{C}$ der einzelnen Lösungsmittel für die verschiedenen Drucke: (siehe Abb. (9))

Lösm./Druck [kp/cm^2]	1	100	250	500	750	1000	1500
n-Hexan	- 22,04	- 19,21	- 16,08	- 12,64	- 10,43	- 8,86	- 6,82
Benzol	- 12,45	- 11,36	- 10,05	- 8,41	- 7,24	- 6,35	- 5,20
Chlorbenzol	- 9,42 - 9,79 ^x	- 8,72	- 7,84	- 6,70	- 5,86	- 5,20	- 4,25
Aceton	- 4,75	- 4,23	- 3,62	- 2,71	- 2,46	- 2,11	- 1,65
Methanol	- 2,29	- 2,12	- 1,90	- 1,62	- 1,41	- 1,25	- 1,02

^x Diesem Wert für Chlorbenzol liegt der $D(20,0^\circ\text{C}) = 6,7$ - Wert von FROST und PEARSON (34) zugrunde.

Von besonderem Interesse für die Deutung des Zusammenhangs zwischen den experimentell bestimmbar Volumenänderungen und den polaren Eigenschaften des Lösungsmittels, die nach der KIRK - WOOD - Theorie durch ihre makroskopische Dielektrizitätskonstante charakterisiert sein sollen, sind vor allem die Tabellenwerte für Normaldruck. Denn nur für diesen Druckwert kennen wir die Gesamtvolumenänderung ΔV^* . Multipliziert man die tabellierten Werte für $P = 1 \text{ kp/cm}^2$ mit dem Faktor $F = N_L \mu_s^2 / r_s^3$, so erhält man nach (5H) bei Kenntnis von μ_s und r_s das Solvatationsvolumen ΔV_2^* bei diesem Druck. Zunächst ist der Faktor F unbekannt. Erweitert man jedoch die Beziehung (5H) auf beiden Seiten durch Addition der in der Einleitung als $\Delta V_1^*(\text{exp})$ definierten Größe, so erhält man eine Gleichung mit zwei Variablen, nämlich:

$$\Delta V_1^*(\text{exp}) + \Delta V_2^* = \frac{N_L \mu_s^2}{r_s^3} \frac{3D^2}{(2D + 1)^2} \frac{d(1/D)}{dP} + \Delta V_1^*(\text{exp}) \quad (7H)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist gemäß einleitendem Schema identisch mit ΔV^* , also einer Größe, deren Betrag für Normaldruck und die einzelnen Lösungsmittel aus den Werten der Tabellen (7), (8) und (12) berechnet werden kann. Die graphische Darstellung dieser Werte über die $3D^2/(2D + 1)^2 d(1/D)/dP$ - Einheiten der entsprechenden Lösungsmittel sollte also eine Gerade ergeben. Der Ordinatenabschnitt dieser Geraden wäre demzufolge mit $\Delta V_1^*(\text{exp})$ und die Steigung mit dem Faktor F identisch.

In den Abb. (11), (12) und (13) haben wir für die einzelnen Reaktionen die ΔV^* - Werte über die $3D^2/(2D + 1)^2 d(1/D)/dP$ - Einheiten aufgetragen. Dazu ist zu sagen: Die Reaktion zwischen Triäthylemin und Äthyljodid wurde in sechs Lösungsmitteln untersucht und wie aus Abb. (12) ersichtlich ist, lassen die Kurvenpunkte unter Berücksichtigung der Fehlergrenze von ΔV^* von etwa $\pm 3,0 \text{ ml/Mol}$ eine Geradendarstellung zu, wobei lediglich der Acetonwert eine erhebliche Abweichung aufweist. Der auf Grund einer Analogiebetrachtung abgeschätzte Wert des D - abhängigen Produktes für Nitrobenzol genügt dabei ebenfalls dieser Geradendarstellung (siehe KELM (18)). Obwohl wir für die übrigen Reaktionen nur drei Werte für ΔV^* bestimmt haben, wobei wiederum

der jeweilige Acetonwert nicht berücksichtigt werden kann, legten wir durch die zwei anderen Kurvenpunkte in Analogie zu Abb. (12) eine Gerade. Das ist sicherlich sinnvoll, denn wie ein Vergleich der ΔV^* -Werte der einzelnen Reaktionen zeigt, ist der Differenzbetrag zwischen $\Delta V^*(\text{CH}_3\text{J})$ und $\Delta V^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ bzw. zwischen $\Delta V^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ und $\Delta V^*(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J})$ vom jeweiligen Lösungsmittel unabhängig und annähernd von gleicher Größe. Daraus kann man schließen, daß die Variation der Alkylhalogenidkomponente bei gleicher Aminkomponente nur zu einer Änderung des Reaktantenanteils $\Delta V_1^*(\text{exp})$ in der Gesamtvolumenänderung ΔV^* führt, so daß in bezug auf die Geradendarstellung nur eine Parallelverschiebung der Geraden eintritt.

Die Extrapolation der einzelnen Geraden ergibt in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n - Butyljodid für $\Delta V_1^*(\text{exp})$ die Beträge $- 29,5 \pm 2,0$ (ml/Mol), $- 38,0 \pm 2,0$ (ml/Mol) bzw. $- 41,8 \pm 2,0$ (ml/Mol). Für die Steigungen erhält man jeweils den Wert $0,80 \cdot 10^{12}$ (dyn cm/Mol). Die Solvatationsvolumina ΔV_2^* der verschiedenen Lösungsmittel, die der Differenz zwischen dem ΔV^* -Wert auf der Geraden und dem $\Delta V_1^*(\text{exp})$ -Wert entsprechen, haben wir in der Tabelle (14) zusammengestellt.

Tabelle (14) :

Lösm.	$\Delta V_2^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ (ml/Mol)	$\Delta V_2^*(\text{CH}_3\text{J})$ (ml/Mol)	$\Delta V_2^*(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J})$ (ml/Mol)
n - Hexan	- 18,0	- 17,0	
Benzol	- 10,2	- 9,6	- 9,4
Chlorbenzol	- 8,0		
Aceton	- 3,9 (11,4)-	3,6	- 3,5
Methanol	- 1,9		
Nitrobenzol	- 1,7		- 1,5

Die Fehlergrenze der ΔV_2^* -Werte liegt zwischen $\pm (2,0 - 3,0)$ ml/Mol.

$\Delta V^{\ddagger}$
[mV/mol]

50

40

30

20

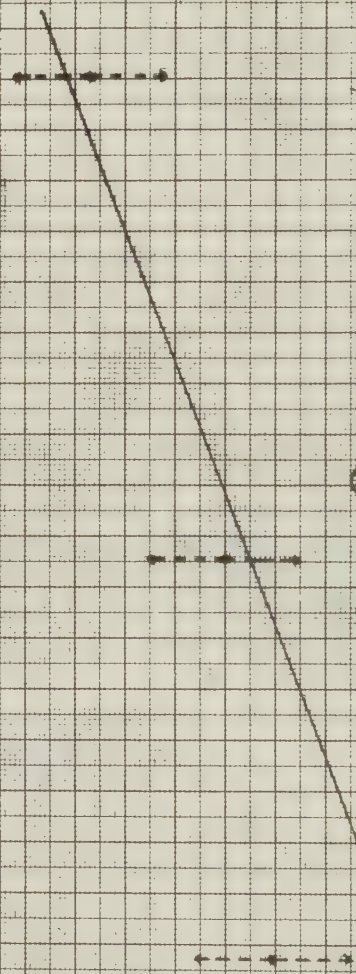


Abb. 13

Darstellung der Aktivierungsenergien
nach ENERGIE der Reaktion
 $(C_2H_5)_2O + H_2S$

$\frac{3D+1}{(3D+1)^{1/3}} \cdot 10^3 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$

100

150

200

ΔV_{akt}
[mV/Mod]

60

50

40

34

50

10

15

$\frac{30^2}{(20+1)^2} \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{dyn}}$

Abb. 12 Darstellung der Aktivierungsvolumina
nach KIRKWOOD der Reaktion:
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$



ΔH_{act}
[mJ/mol]

60

50

40

30

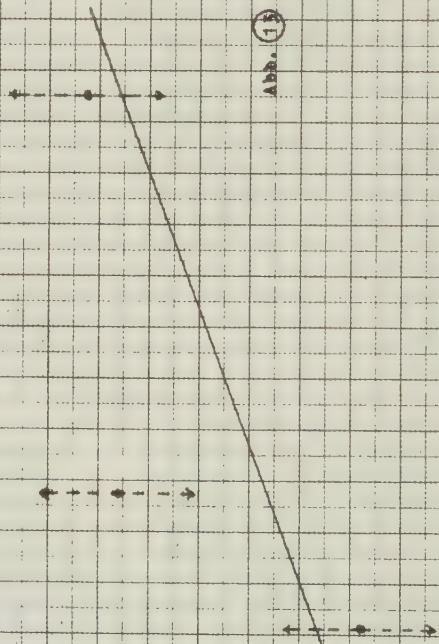


Abb. 18

Darstellung der Aktivierungswolumente
nach KIRKWOOD der Reaktion:
 $(C_2H_5)_3N + n-C_4H_9J$

$\frac{3D^2}{(2D+\delta^2)} 10^4 \left[\frac{cm^3}{dyn} \right]$

15

10

50

3) Ermittlung der freien Solvatationsenthalpie ΔG_{solv}^*

Aus den experimentell bestimmten Volumenänderungen ΔV_{exp}^* und ΔV^0 konnte mit Hilfe der KIRKWOOD - Theorie (siehe Kap. H₂) das Solvatationsvolumen ΔV_2^* graphisch ermittelt werden. Bei Kenntnis der entsprechenden Größen ΔG_{exp}^* und ΔG^0 müßte diese Theorie demzufolge auch die Bestimmung der freien Solvatationsenthalpie ΔG_{solv}^* ermöglichen. Und zwar gilt in Analogie zu (7H) folgende Beziehung (siehe Schema):

$$\Delta G^0 + \Delta G_{\text{exp}}^* = \Delta G_{D=1} - \frac{N_L \mu^2}{r_A^3} \frac{D-1}{2D+1} \quad (8H)$$

Die graphische Darstellung der Summenwerte aus ΔG_{exp}^* (siehe F_{3d}) und ΔG^0 über die $D - 1/2D + 1$ - Einheiten der entsprechenden Lösungsmittel sollte also ebenfalls eine Gerade ergeben. Da wir ΔG^0 (siehe Schema) nicht bestimmt haben, so wird sich die Gültigkeit der Gleichung (8H) für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid als Beispiel nur annähernd nachweisen lassen. Wie die Darstellung (14) erkennen läßt, bilden bei dieser Reaktion der Benzol- und der Methanolwert eine Ausnahme. Es ist jedoch durchaus möglich, daß bei Berücksichtigung von ΔG^0 alle Summenwerte aus ΔG_{exp}^* und ΔG^0 der Geradendarstellung genügen. LAIDLER (35) hat in einem der obigen Beziehung äquivalenten Ausdruck für $\ln k$ für ganz analoge Reaktionen die auftretenden Abweichungen von der Geradendarstellung durch Berücksichtigung der nichtelektrostatischen Kräfte neben den elektrostatischen Kräften zu erklären versucht. Nach LAIDLER gilt für $\ln k$ der Reaktion $A + B \rightleftharpoons \text{Übergangszustand}$, wenn sowohl der Übergangszustand als auch die Reaktanten polare Gebilde darstellen:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_L}{RT} \frac{D-1}{2D+1} \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right] + \sum \sigma_i \quad (9H)$$

Darin bedeuten k die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwin -

digkeitskonstante, k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ohne Wechselwirkungen ($D = 1$) und $\sum \sigma_1$ die Summe aller nicht - elektrostatischen Kräfte. Der D - abhängige Ausdruck trägt den elektrostatischen Kräften Rechnung. Für $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ folgt somit:

$$\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta G_{D=1} + N_L \frac{D-1}{2D+1} \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r^3} \right] + \sum \sigma_1 \quad (10B)$$

Die graphische Darstellung der Summenwerte aus $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ und $\sum \sigma_1$ über die $D - 1/2D + 1$ - Einheiten sollte also eine Gerade ergeben. Die Summe der nichtelektrostatische Kräfte kennt man aber nicht. FROST und PEARSON (34) vernachlässigen diese und berücksichtigen nur die ΔG_{solv}^0 der Reaktanten nach KIRKWOOD, das heißt die Änderung der freien Enthalpie der Ausgangsdipol - molekule beim Solvatationsvorgang. Die Anwendung der Formel (9B) unter diesen Voraussetzungen ist jedoch nicht sinnvoll, denn nach KIRKWOOD gilt die Beziehung

$$\Delta G_{\text{solv}} = - \frac{N_L \mu^2}{r^3} \frac{D-1}{2D+1} \quad (2B)$$

nur dann für Dipolmoleküle, wenn deren Dipolmoment größer ist als das der entsprechenden Lösungsmittelmolekel. Dies trifft sicherlich für das Dipolmoment des Übergangszustandes zu (siehe H_A), nicht aber, wie ein Vergleich zeigt, für die Dipolmomente der Reaktanten (36).

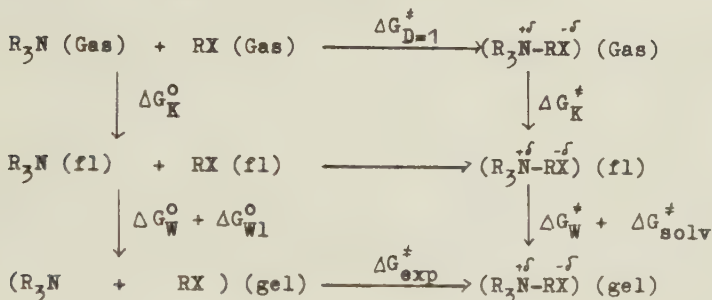
μ (Triäthylamin) = 0,91 Debye	μ (Chlorbenzol) = 1,58 Debye
μ (Äthyljodid) = 1,87 "	μ (Aceton) = 2,76 "
μ (n - Hexan) = 0 "	μ (Methanol) = 1,66 "
μ (Benzol) = 0 "	μ (Nitrobenzol) = 4,01 "

Außerdem hat die Bestimmung von ΔV^0 gezeigt, daß diese Größe für die einzelnen Lösungsmittel sowohl positive als auch negative Beträge annimmt. Die ΔG_{solv}^0 dagegen sind stets negativ (2B) und beeinflussen somit die $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ - Größe immer in der gleichen Richtung. Ihre Berücksichtigung ist daher nicht sinnvoll

Die Größe und das Vorzeichen von ΔG° werden sicherlich wesentlich durch die nichtelektrostatischen Kräfte bestimmt. Da die Formel (10B) ohne Berücksichtigung der $\sum \sigma_1$ keine bessere Annäherung an die experimentellen Ergebnisse gewährleistet, so wollen wir zur Abschätzung von $\Delta G_{\text{solv}}^{\dagger}$ folgende Beziehung verwenden:

$$\Delta G_{\text{exp}}^{\dagger} = \Delta G_{D=1}^{\dagger} - \frac{N_L \mu^2}{r^{\dagger}} \frac{D-1}{2D+1} \quad (11B)$$

Die Bedeutung der einzelnen Größen in (8B) und (11B) soll anhand eines Schemas veranschaulicht werden.



Die Zusammenfassung der Größen ergibt:

$$\Delta G_K^{\circ} + \Delta G_W^{\circ} + \Delta G_{W1}^{\circ} + \Delta G_{\text{exp}}^{\dagger} = \Delta G_{D=1}^{\dagger} + \Delta G_K^{\dagger} + \Delta G_W^{\dagger} + \Delta G_{\text{solv}}^{\dagger}$$

ΔG_K° , $\Delta G_K^{\dagger}$ und ΔG_W° und $\Delta G_W^{\dagger}$ beinhalten die Änderung der Wechselwirkung der Moleküle untereinander beim Kondensations- bzw. beim Lösungsvorgang dieser Moleküle. Für den hochverdünnten Zustand gilt allgemein:

$$\Delta G_K^{\circ} = -\Delta G_W^{\circ} \quad \text{und} \quad \Delta G_K^{\dagger} = -\Delta G_W^{\dagger}$$

$\Delta G_{W1}^{\circ} = \Delta G^{\circ}$ trägt den Wechselwirkungen zwischen den gelösten- und den Lösungsmittelmolekülen unter Berücksichtigung der nicht-elektrostatischen Kräfte Rechnung.

$\Delta G_{\text{solv}}^{\dagger}$ beinhaltet die Wechselwirkung zwischen den Dipolmole -

külen des Übergangszustandes und den Lösungsmittelmolekülen nach KIRKWOOD.

$\Delta G_{D=1}^*$ und ΔG_{exp}^* stellen die freien Aktivierungsenthalpien beim aktivierenden Schritt in den Lösungsmitteln der Dielektrizitätskonstanten 1 bzw. gegebener D dar.

Mithin gilt (siehe oben):

$$\Delta G^{\circ} + \Delta G_{\text{exp}}^* = \Delta G_{D=1}^* + \Delta G_{\text{solv}}^* \quad (8H)$$

Wie schon erwähnt, vernachlässigen wir bei unseren Betrachtungen ΔG° und damit entspricht (8H) der Gleichung (11H). Die gleiche Beziehung erhält man durch eine beidseitige Addition von $\Delta G_{D=1}^*$ zu (3H). Die graphische Darstellung der experimentell bestimmten ΔG_{exp}^* - Werte über die $D - 1/2D + 1$ - Einheiten der entsprechenden Lösungsmittel ergibt eine Gerade (siehe Abb. (14)). Die dort verwendeten $D - 1/2D + 1$ - Einheiten gelten für $T = 20^{\circ}\text{C}$. Man kann die D - Werte und damit die $D - 1/2D + 1$ - Einheiten der verschiedenen Lösungsmittel auch für $T = 50^{\circ}\text{C}$ berechnen. Doch gehen bei der Berechnung von D (50°C) die Temperaturkoeffizienten von D ein (37), die für die meisten Lösungsmittel recht ungenau sind. Und da sich die Zahlenwerte der $D - 1/2D + 1$ - Einheiten für die verschiedenen Temperaturen nicht wesentlich voneinander unterscheiden, so ist es gerecht - fertigt, die entsprechenden Werte für $T = 20^{\circ}\text{C}$ zu benutzen.

Die Extrapolation der Geraden auf die Lösungsmittel maximaler Polarität und $D = 1$ ergibt die Werte der freien Aktivierungsenthalpien ΔG_{solv}^* (m.P.) bzw. $\Delta G_{D=1}^*$. Die freien Solvationsenthalpien ΔG_{solv}^* der einzelnen Lösungsmittel entsprechen der Differenz zwischen den ΔG_{exp}^* - Werten auf der Geraden und dem $\Delta G_{D=1}^*$ - Wert. In der Tabelle (15) haben wir diese Größen zusammengestellt. Für den $\text{tg } \alpha$ - Wert der Geraden

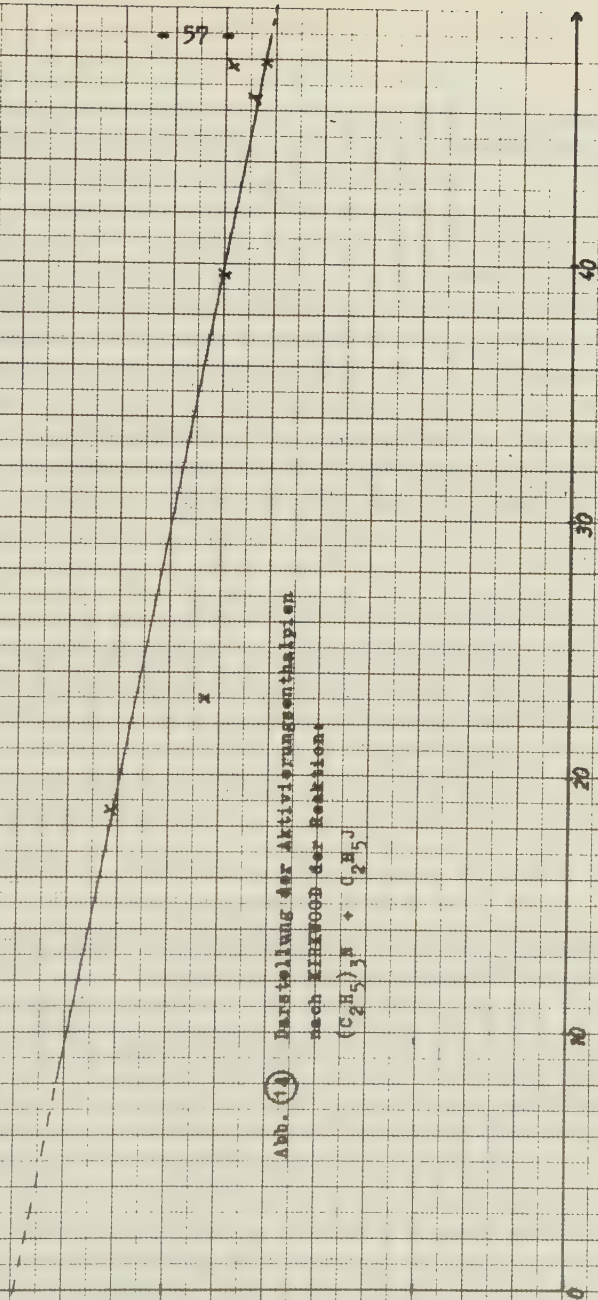
$\Delta G_{exp}^{\ddagger}$
[Kcal/mol]

40

30

20

0



$(D-1) \cdot 10^2$
(20+1)

Abb. 13 Darstellung der Aktivierungsenthalpien
nach KIRKWOOD der Reaktion
 $(C_2H_5)_3N + C_2H_5$

erhält man nach Umrechnung der Wärmeenergie (kcal) in elektrische Energie mit $1 \text{ cal} = 4,186 \cdot 10^7 \text{ erg}$:

$$\text{tg} \alpha = - 0,84 \cdot 10^{12} \text{ (dyn cm/Mol)}$$

Der absolute Betrag dieser Steigung stimmt recht gut mit dem $\text{tg} \alpha$ - Wert der Geraden für die Bestimmung der Solvatationsvolumina $\Delta V_2^\ddagger$ überein. Dieses Ergebnis ist hinsichtlich der Annahme über die Druckabhängigkeit von $r_\ddagger$ des Übergangszustandes von Bedeutung, denn die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der $\text{tg} \alpha$ - Werte rechtfertigt nachträglich die von uns geäußerte Behauptung, daß $dr_\ddagger/dP$ bei der Ermittlung der $\Delta V_2^\ddagger$ - Werte vernachlässigt werden kann. (siehe H_2)

4) Abschätzung der Molekülgrößen

Durch einen Vergleich der Steigungen aus den Geradengleichungen (7H) und (11H) und der graphischen Geradendarstellungen kommt man zu den Beziehungen:

$$N_L \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} = 0,80 \cdot 10^{12} \text{ (dyn cm/Mol) bezw.}$$

$$- N_L \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} = - 0,84 \cdot 10^{12} \text{ (dyn cm/Mol)}$$

Hierin stellen $\mu_\ddagger$ und $r_\ddagger$ das Dipolmoment bzw. den Radius des Übergangszustandes der einzelnen Reaktionen dar. Bei Kenntnis der jeweiligen Größe $r_\ddagger$ ist es demnach möglich, das entsprechende Dipolmoment $\mu_\ddagger$ zu berechnen. Damit wäre man in der Lage, mit Hilfe der KIRKWOOD - Theorie die Solvatationsgrößen $\Delta H_{\text{solv}}^\ddagger$ und $\Delta S_{\text{solv}}^\ddagger$ zu ermitteln.

Wie schon erwähnt, nimmt KIRKWOOD als Dipolträger kugelförmige Molekülgebilde an, was eigentlich nur für Ionen oder ganz einfach gebaute Moleküle zutrifft. In den meisten Fällen wird es sich jedoch um gestreckte, gewinkelte oder pyramidale Formen handeln. Die Raumerfüllung derartiger Moleküle können nach STUART (38) und BRIEGLEB (39) mit Hilfe der sog. Kalottenmodelle

bestimmt werden. In diesen Modellen werden, wie MAGAT (40) wohl als erster auseinandersetzt, die in dem Molekül gebundenen Atome unter Berücksichtigung ihrer Abstößungssphären als Kugeln vom Radius r_w , den sog. Wirkungsradien, aufgefaßt. Darunter versteht man den Radius der Raumerfüllungskugel dieser Atome. Die wahre Raumerfüllung des Moleküls kann man dann einigermaßen richtig wiedergeben, wenn diesen Kugeln senkrecht zur Valenzrichtung Kappen abgeschnitten werden derart, daß in dieser Bindungsrichtung zweier Atome die Atomkerne sich bis auf den röntgenographischen oder spektroskopisch bestimmten Abstand $a_{\text{nä}}$ nähern können. Das Wirkungsvolumen einer zweiatomigen Molekel ergibt sich somit durch Subtraktion der abgeschnittenen Kugelhappenvolumina von der Summe der Vollkugelvolumina beider Atome. Für die Bestimmung des Wirkungsvolumens mehratomiger Moleküle verfährt man ganz analog.

Die für die Ermittlung des molekularen Wirkungsvolumens benötigten Wirkungsradien der Atome oder einfach gebauter Molekülgruppen (z.B. CH_3 - Gruppe) werden von STUART (38) und BRIEGLEB (39) angegeben. Diese Größen können durch Messung am Kristallgitter, aus den Nullpunktsvolumina der Flüssigkeiten, aus Viskositätsmessungen und aus der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung hergeleitet werden.

Den mittleren Radius r_M solcher Moleküle, darunter versteht man den Radius einer Kugel, die den gleichen Raum erfüllt wie das eigentliche, nicht kugelförmige Molekül, wird bestimmt, indem man das Wirkungsvolumen dieser Gebilde gleich $\frac{4}{3} r_M^3$ setzt. Bei nicht allzu gestreckten Molekülen sollte dieser mittlere Radius einen vernünftigen Wert für den KIRKWOOD'schen Molekülradius darstellen. Nach BIITZ (41) kann diese Größe auch über die Molekularvolumina beim absoluten Nullpunkt berechnet werden. Das Nullpunktsvolumen einer wohldefinierten Verbindung (nicht Übergangszustand) setzt sich nach BIITZ additiv aus den Nullpunktsvolumina der einzelnen Atome zusammen, so daß nach der Beziehung (siehe WOLF (42)):

$$\frac{4\pi}{3} r_M^3 = \frac{0,74 V_M}{N_L}$$

(12H)

der mittlere Radius eines einzelnen Moleküls aus dem Molvolumen der Flüssigkeit (bei $T = 0^\circ\text{K}$) berechnet werden kann. Für die Nullpunktsvolumina der hier in Frage kommenden Atome gibt BILTZ folgende Werte an:

C (Diamant) =	3,4 (ml/Mol)	H (in org. Verb.) =	5,8 (ml/Mol)
C (Graphit) =	5,4 (ml/Mol)	N (in org. Verb.) =	0 (ml/Mol)
J	= 24,3 (ml/Mol)		

Wie BILTZ ausführt, ist in organischen Verbindungen der Art $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ das Nullpunktsvolumen vom Stickstoff zu vernachlässigen.

Bei der Nullpunktsvolumenmethode wird vorausgesetzt, daß die Moleküle kugelförmig sind und unter der dann zulässigen Annahme dichtester Kugelpackung beim absoluten Nullpunkt mit der wahren Raumerfüllung der N_L Moleküle von 74 % des Molekularvolumens läßt sich obige Beziehung (12H) herleiten. Diese Methode ergibt r_M - Werte, die recht gut mit jenen aus den Kalottenmodellen ermittelten übereinstimmen. Das soll bei der Berechnung der Methyljodidgröße als Beispiel gezeigt werden. Dieses Verfahren wurde deshalb erwähnt, weil damit die Größe des Triäthylamins sehr einfach bestimmt werden kann, während die Ermittlung mit Hilfe der Kalottenmodelle sich recht kompliziert gestaltet.

4a) Bestimmung der wirksamen Alkylhalogenidgrößen

Die hier aufgeführten Wirkungsradien der Atome bzw. der einfach gebauten Molekülgruppen, aus denen sich die Alkylhalogenide und das Triäthylamin aufbauen, die Bindungslängen und die entsprechenden Valenzwinkel zwischen jeweils zwei Atomen wurden der Arbeit von STUART (38) entnommen.

Atome oder Molekülgruppen	r_W	Bindungen	Bindungs - längen	Valenz - winkel
C (aliph.)	1,35 Å	C—H	1,10 Å	
N (Amin)	1,55 - 1,69 Å	$\overset{\text{O}}{\text{C}} \text{---} \overset{\text{O}}{\text{C}}$	1,54 Å	110°
J	2,00 Å	C—N	1,47 Å	109°
CH ₃ -Gruppe	2,00 Å	C—J _{CH₃J}	2,28 Å	
CH ₂ -Gruppe	2,00 Å	C—J _{C₂H₅J}	2,32 Å	

I) Die wirksame Methyljodidgröße

Das Methyljodidmolekül kann bei Verwendung der Wirkungsradien des Jodatoms ($r_W = 2,00 \text{ \AA}$) und der Methylgruppe ($r_W = 2,00 \text{ \AA}$) als hantelförmiges Molekül dargestellt werden. Abb. 15 zeigt das Raummodell im axialen Schnitt. Das Wirkungsvolumen der CH_3J -Molekel ergibt sich nach oben Gesagtem in einfacher Weise durch Subtraktion der beiden abgeschnittenen Kugelkappenvolumina von der Summe der beiden Kugelvolumina des Jodatoms und der CH_3 -Gruppe. Bei einem Kernabstand $\text{C}-\text{J} = 2,28 \text{ \AA}$ gilt:

$$V_{\text{Mol.}}(\text{CH}_3\text{J}) = \frac{4}{3}\pi r^3 - 2 \cdot \frac{1}{3}\pi h^2(3r - h)$$

mit $h = \text{Kalottenhöhe} = 0,86 \text{ \AA}$ (siehe Zeichnung) folgt:

$$V_{\text{Mol.}}(\text{CH}_3\text{J}) = \frac{4}{3}\pi 8,0 - 2 \cdot \frac{1}{3}\pi 0,86^2(6,00 - 0,86)$$

$$= 59,1 \pm 2,7 \text{ \AA}^3$$

Daraus folgt für den mittleren Radius des Methyljodidmoleküls

$$r_M = 2,42 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Der nach der Nullpunktsvolumenmethode berechenbare Wert für r_M stimmt sehr gut mit diesem überein. Nach BILTZ erhält man für das Molvolumen des Methyljodids am absoluten Nullpunkt folgende Werte:

$$V_{\text{Molvol.}}(\text{CH}_3\text{J}) = 47,1 \text{ (ml/Mol) (Graphit - Wert)}$$

$$= 45,1 \text{ " (Diamant - Wert)}$$

Daraus erhält man mit Hilfe der Beziehung (12H) für r_M den Wert:

$$r_M = 2,40 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

II) Die wirksame Äthyljodidgröße

Das Äthyljodidmolekül läßt sich analog zum Methyljodid bei Verwendung der Wirkungsradien des Jodatoms, der Methylgruppe

und der Methylengruppe und unter Berücksichtigung der Bindungsabstände $C - C$ bzw. $C - J$ und des Valenzwinkels von 110° zwischen den Kohlenstoffatomen in einfacher Weise darstellen. (siehe Abb. (15)) Eine weitere Vereinfachung zur Abschätzung der Äthyljodidgröße zeigt Abb. (16), bei der die Raumerfüllungskugel der Äthylgruppe verwendet wurde. Die nach den beiden Verfahren berechneten r_M - Werte des Äthyljodidmoleküls stimmen überein.

Rechnung zu Bild II (Abb. (15))

$$\begin{aligned} V_{\text{Mol.}}(C_2H_5J) &= 12/3 \pi r_1^3 - 2/3 \pi h_1^2 (3r_1 - h_1) - 2/3 \pi h_2^2 (3r_1 - h_2) \\ &= 4\pi 8,00 - 2/3 \pi 1,21^2 (6,00 - 1,21) - \\ &\quad 2/3 \pi 0,85^2 (6,00 - 0,85) \\ &= 78,2 \pm 5,0 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

und somit für r_M

$$r_M = 2,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

III) Die wirksame n - Butyljodidgröße

Wie die Darstellung (s. Bild IV) erkennen läßt, haben wir die Äthylgruppe und die zwei Methylengruppen der n - Butylgruppe als je eine Kugel von gleichem Wirkungsvolumen $V(\text{Äthyl}) = V(2 \text{ Methyl}) = 52,4 \pm 2,9 \text{ \AA}^3$ mit $r_M = 2,32 \pm 0,04 \text{ \AA}$ aufgefaßt. Das Wirkungsvolumen des n - Butyljodidmoleküls erhält man nun wiederum durch Subtraktion der abgeschnittenen Kugelkappenvolumina von der Summe aller Vollkugelvolumina der einzelnen Molekülgruppen und des Jodatoms. Das Bild IV veranschaulicht die folgenden Rechnungsgänge:

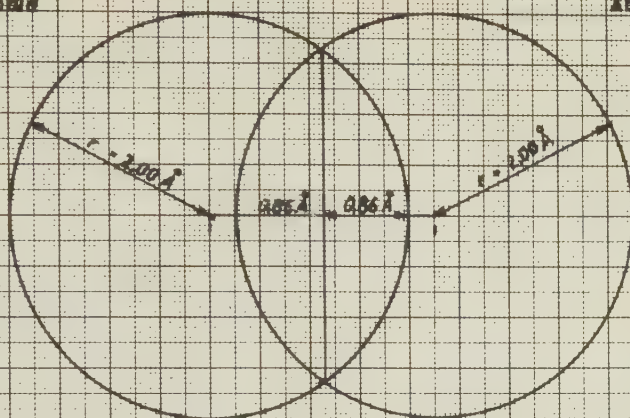
$$\begin{aligned} V_{\text{Mol.}}(n-C_4H_9J) &= 8/3 \pi r_1^3 + 4/3 \pi r_2^3 - 2/3 \pi h_1^2 (3r_1 - h_1) - \\ &\quad \pi/3 h_2^2 (3r_1 - h_2) - \pi/3 h_3^2 (3r_2 - h_3) \\ &= 8/3 \pi 2,32^3 + 4/3 \pi 2,00^3 - 2/3 \pi 1,05^2 (6,96 - 1,05) \\ &\quad - \pi/3 0,71^2 (6,96 - 0,71) - \pi/3 0,90^2 (6,00 - 0,90) \end{aligned}$$

I

Methyljodid

- 63 -

Abb. 15

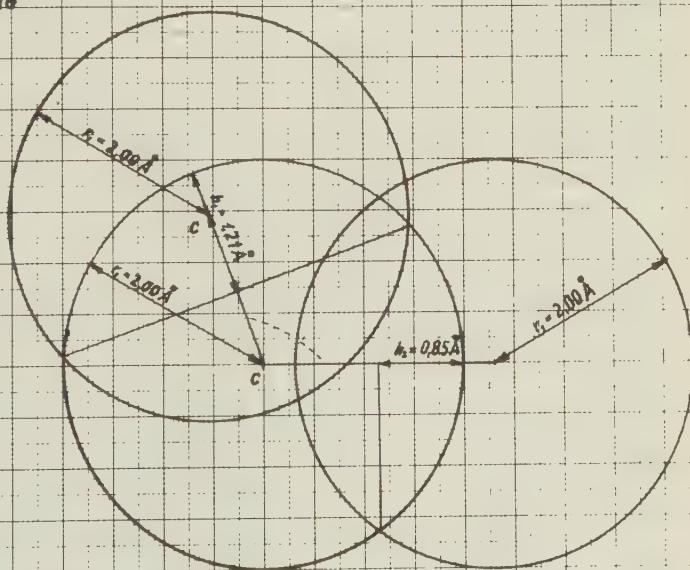


Maßstab: $2 \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$

$$r_{\text{Methyl}} = 2.42 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$$

II

Äthyljodid



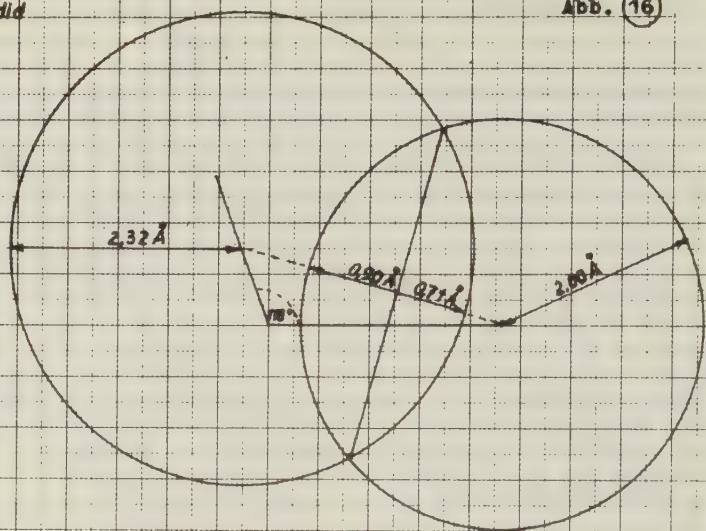
$$r_{\text{Äthyl}} = 2.65 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$$

III

Äthyldid

- 54 -

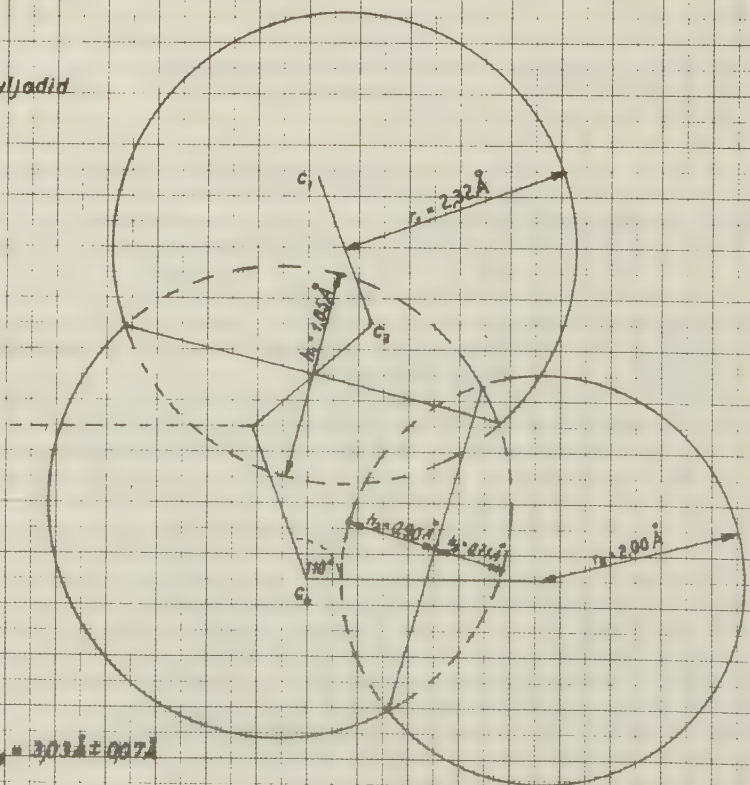
Abb. 16



$$r_{\text{Hegel}} = 2,65 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$$

IV

Butyljodid



$$r_{\text{Hegel}} = 3,03 \text{ \AA} \pm 0,07 \text{ \AA}$$

$$V_{\text{Mol.}}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}) = 116,7 \pm 8,0 \text{ \AA}^3$$

Daraus folgt:

$$r_{\text{M}} = 3,03 \pm 0,07 \text{ \AA}$$

4b) Bestimmung der wirksamen Triäthylamingröße

Die Ermittlung der wirksamen Triäthylamingröße mit Hilfe des Kalottenmodells gestaltet sich recht kompliziert, da die graphische Darstellung des Raummodells in der Ebene unübersichtlich ist. Es ist daher schwierig, die einzelnen Kalottenhöhen und somit die entsprechenden Kugelkappenvolumina zu bestimmen. Wir haben deshalb das Wirkungsvolumen des Triäthylaminmoleküls nach der Nullpunktsvolumenmethode berechnet. Nach BILTZ erhält man für das Molvolumen für $T = 0^\circ\text{K}$ folgende Werte:

$$\begin{aligned} V_{\text{Molvol.}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} &= 119,4 \text{ (ml/Mol)} \quad (\text{Graphit - Wert}) \\ " &= 107,4 \quad " \quad (\text{Diamant - Wert}) \end{aligned}$$

und daraus nach (12H)

$$r_{\text{M}} = 3,27 \pm 0,13 \text{ \AA}$$

Zur Berechnung der Größe der Übergangszustände ist es jedoch erforderlich, die Platzierung des Stickstoffatoms in dieser Raumerfüllungskugel zu kennen. Denkt man sich die dreiseitige Pyramide des Triäthylamins, an deren Spitze das Stickstoffatom sitzt, in der Raumerfüllungskugel derart untergebracht, daß die Wirkungskugeln der Methylen- und der Methylgruppen der Äthylgruppen gerade die innere Kugelfläche der Vollkugel des Triäthylamins berühren, so ist das Stickstoffatom in der Mitte dieser Raumerfüllungskugel in einem Abstand vom Mittelpunkt von $1,3 \text{ \AA}$ lokalisiert. Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse zeigt Abb. (17).

4c) Bestimmung der wirksamen Größe der Übergangszustände

Bei der Bildung des Übergangszustandes aus Triäthylamin

und einem der drei Alkylhalogenide nähert sich das Triäthylamin mit dem Stickstoffatom entsprechend der geringsten elektrostatischen Wechselwirkung (das Stickstoffatom besitzt noch ein freies Elektronenpaar) an die Kohlenstoff - Jod - Bindung des Alkylhalogenids von der Rückseite her an. Das Stickstoffatom übt dabei einen "Elektronendruck" auf das Jod aus und drängt dieses gewissermaßen aus dem Alkylhalogenid heraus. Die neue Bindung wird dabei sicher schneller geknüpft als der Bindungsbruch erfolgt. Der Übergangszustand läßt sich bei dem Angriff von der Rückseite her formal als Hexaeder darstellen, bei dem sich das Stickstoff - das Kohlenstoff - und das Jodatom auf einer gestreckten Linie anordnen, während die drei Wasserstoffatome beim Methyljodid als Beispiel in einer Ebene liegen. In dem Maße wie sich das Jod als Ion aus dem Übergangszustand löst, klappen die C — H - Bindungen nach dieser Seite um, d.h. diese **MENSCHUTKIN** - Reaktion bedeutet für die Methylgruppe eine **WALDEN** - Umkehr. Da der Übergangszustand keine wirkliche und in bezug auf die Kovalenz wohldefinierte Verbindung darstellt, kann die Größe des Übergangszustandes nicht nach der Nullpunkts - volumenmethode bestimmt werden. Zur Berechnung des Wirkungsvolumens des Übergangszustandes eignet sich daher nur das Kugelabschnittsverfahren.

I) Die Größe des Übergangszustandes der Reaktion zwischen Triäthylamin und Methyljodid

Nähern sich das Triäthylamin und das Methyljodid bis auf den bekannten N — C Abstand von 1,47 Å, so überschneiden sich die Kugelsphären der Methyl - Wirkungskugel und der Triäthylaminwirkungskugel. Abb. (18) veranschaulicht diese Verhältnisse im Übergangszustand. Dabei wurde also vorausgesetzt, daß die Bindungsbildung zwischen den N — C - Atomen schon vollständig ausgebildet ist, während der Bindungsbruch zwischen den C — J - Atomen noch in keiner Phase stattgefunden hat. Für das Wirkungsvolumen des Übergangszustandes erhält man unter diesen Annahmen folgenden Wert:

$$V^*(\text{CH}_3\text{J}) = 4/3 \pi r_A^3 + 4/3 \pi r_{\text{CH}_3}^3 - \pi/3 h_1^2 (3r_A - h_1) - \pi/3 h_2^2 (3r_{\text{CH}_3} - h_2)$$

$$\begin{aligned}
 V^{\ddagger}(\text{CH}_3\text{J}) &= 4/3 \pi 3,27^3 + 4/3 \pi 2,42^3 - \pi/3 0,70^2 (9,81 - 0,70) \\
 &\quad - \pi/3 1,85^2 (6,00 - 1,85) \\
 &= 205,9 \text{ \AA}^3 - 19,6 \text{ \AA}^3 \\
 V^{\ddagger}(\text{CH}_3\text{J}) &= 186,3 \pm 19,0 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

Daraus folgt der mittlere Radius $r_M^{\ddagger}$ zu:

$$r_M^{\ddagger} = 3,54 \pm 0,12 \text{ \AA}$$

Die Summe der beiden Kugelkappenvolumina von $-19,6 \pm 1,7 \text{ \AA}^3$ stellt dabei die Volumenänderung $\Delta V_1^{\ddagger}$ (Molekül) der reagierenden Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes dar. Der Zusammenhang zwischen der Größe $\Delta V_1^{\ddagger}$ (Molekül) und der in der Einleitung als $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ bezeichneten Größe wird am Ende dieses Kapitels besprochen.

II) Die Größe des Übergangszustandes der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid

In diesem Übergangszustand überschneiden sich die Kugelsphären der Äthyl - Wirkungskugel (s. Abb. (16)) und der Triäthylaminwirkungskugel. Das Wirkungsvolumen dieses Übergangszustandes (Abb. (19)) erhält man wiederum nach dem Kugelabschnittsverfahren zu:

$$\begin{aligned}
 V^{\ddagger}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) &= 4/3 \pi r_A^3 + 4/3 \pi r_{\text{C}_2\text{H}_5}^3 - \pi/3 h_1^2 (3r_A - h_1) \\
 &\quad - \pi/3 h_2^2 (3r_{\text{C}_2\text{H}_5} - h_2) \\
 &= 4/3 \pi 3,27^3 + 4/3 \pi 2,65^3 - \pi/3 0,96^2 (9,81 - 0,96) \\
 &\quad - \pi/3 2,06^2 (6,96 - 2,06) \\
 &= 225,0 \text{ \AA}^3 - 30,3 \text{ \AA}^3
 \end{aligned}$$

$$V^{\ddagger}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) = 194,7 \pm 20,7 \text{ \AA}^3$$

für r_M^* folgt mithin:

$$r_M^* = 3,60 \pm 0,16 \text{ \AA}$$

Die Größe ΔV_1^* (Molekül) hat den Betrag $- 30,3 \pm 3,0$ (ml/Mol).

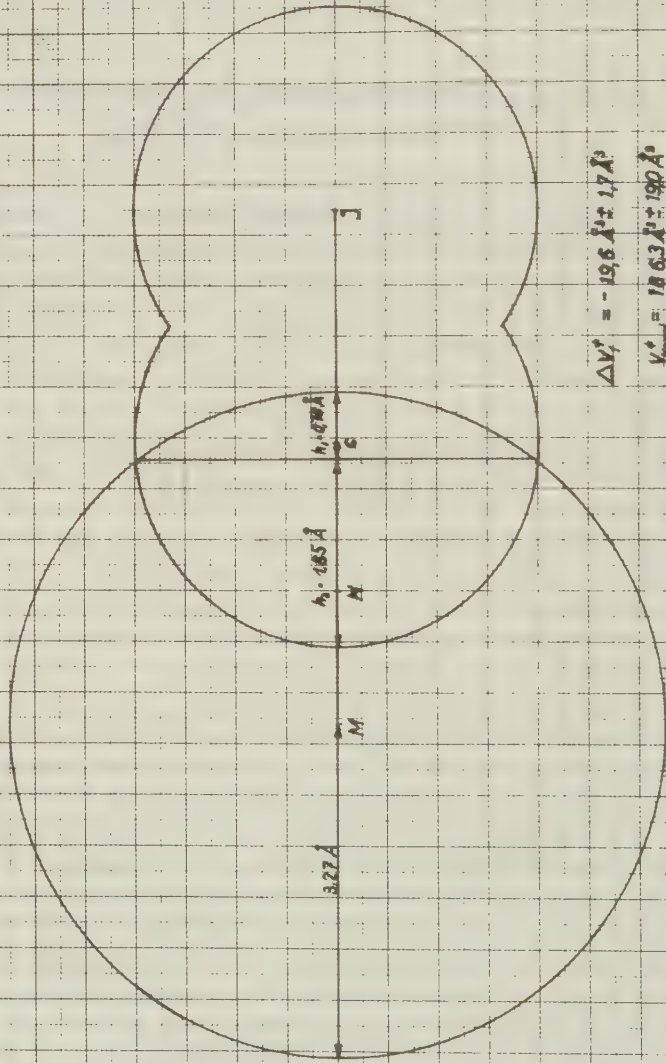
III) Die Größe des Übergangszustandes der Reaktion zwischen Triäthylamin und n - Butyljodid

Der Berechnung des Wirkungsvolumens dieses Übergangszustandes muß sicherlich das n - Butyljodidmolekül in der von uns in Abb. (16) im axialen Schnitt dargestellten Konfiguration zugrunde gelegt werden, denn der experimentell gefundene ΔV_1^* (exp) - Wert der Reaktion zwischen Triäthylamin und n - Butyljodid unterscheidet sich nämlich nur um 3 - 4 ml/Mol von dem ΔV_1^* (exp) - Wert der Umsetzung mit Äthyljodid. Würde man die energieärmere Konfiguration wählen, bei dieser läge die $C_2 - C_3$ - Bindung (siehe Abb. (16)) in der Richtung der gestrichelten Linie, dann ergäbe sich bei der Berechnung von ΔV_1^* (Molekül) (n - Butyljodid) ein im Verhältnis zu der Größe von ΔV_1^* (Molekül) (Äthyljodid) zu großer Wert, der in Relation zum Experiment nicht gefunden wurde. Führt man die Berechnung des Wirkungsvolumens V^* (n-Butyljodid) mit der in Abb. (16) dargestellten n-Butyljodidmolekel durch, dann erhält man jedoch den gleichen ΔV_1^* (Molekül) - Wert wie im Fall des Äthyljodids. Es ist also nicht möglich, mit Hilfe dieser grob angenäherten Reaktantenvolumina des n - Butyljodids bzw. Äthyljodids und des Triäthylamins den im Experiment gefundenen Unterschied zwischen den ΔV_1^* (exp) - Termen zu bestimmen. Das mag daran liegen, daß wir stets voraussetzten, daß die $N-C-J$ - Atome im Übergangszustand auf einer Geraden angeordnet sind. Dies wird aber sicherlich nicht immer zutreffen, denn bei voluminösen Substituenten in der β Stellung des Alkylhalogenids ist es durchaus denkbar, daß gegenüber dem "normalen" Fall sich ein deformierter Übergangszustand ausbildet. Bei diesem lägen dann die $N-C-J$ - Atome nicht mehr auf einer Geraden. Für das n - Butyljodidmolekül würde das bedeuten, die voluminöse Äthylgruppe in β Stellung könnte dann in Richtung der gestrichelten

(V)

Übergangszustand der Reaktion: $(\text{O}_2\text{F}_2)_\ddagger \rightarrow \text{OF}_2 + \text{F}$

Abb. 10



$$\Delta V^\ddagger = -19.6 \text{ kJ} \pm 1.7 \text{ kJ}$$

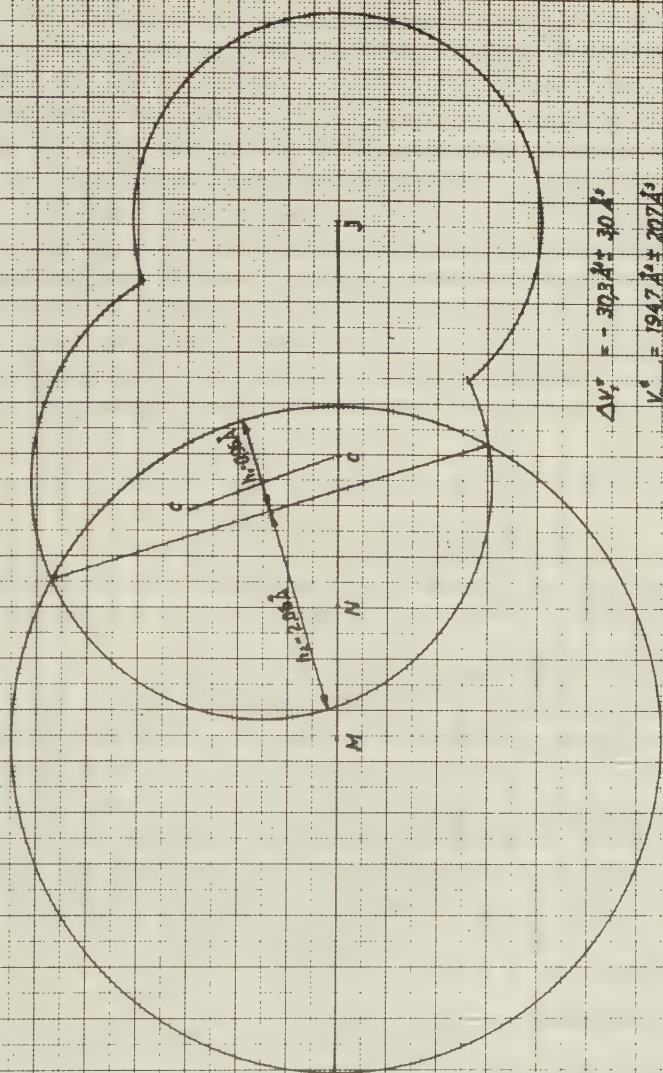
$$V^\ddagger_{\text{O}_2\text{F}_2} = 18.6 \text{ kJ} \pm 1.9 \text{ kJ}$$

$$V^\ddagger_{\text{OF}_2} = 35.9 \text{ kJ} \pm 0.9 \text{ kJ}$$

(VII)

Übergangszustand der Reaktion: $(\text{O}_2\text{H})^\ddagger + \text{C}_2\text{H}_5^\ddagger$

Abb. 19



$$\Delta V^\ddagger = 30.5 \text{ kJ} \pm 3.0 \text{ kJ}$$

$$V_{\text{fragel}}^\ddagger = 194.7 \text{ kJ} \pm 20.7 \text{ kJ}$$

$$r_{\text{fragel}}^\ddagger = 360 \text{ Å} \pm 91.6 \text{ Å}$$

Linie (s. Abb. (16)) angeordnet sein. Bei einem bestimmten Winkel zwischen den N — C — J - Atomen könnten sich dann die Kugelsphären des Äthyl-Wirkungsvolumens und des Wirkungsvolumens der zwei Methylengruppen mit der des Triäthylaminwirkungsvolumens derart überschneiden, daß der Mehrbetrag von 3 - 4 ml/Mol in $\Delta V_1^*(\text{exp})$ bzw. in $\Delta V_1^*(\text{fest})$ in bezug auf $\Delta V_1^*(\text{fest})$ der Umsetzung mit Äthyljodid resultiert. Wir wollen jedoch von einer derartigen Anordnung des Übergangszustandes keinen Gebrauch machen, da es nicht sinnvoll ist, mit diesen groben Näherungsmodellen eine so verfeinerte Rechnung durchzuführen. Subtrahiert man den $\Delta V_1^*(\text{Molekül})$ - Wert der Reaktion mit Äthyljodid von der Summe der Reaktantenvolumina, so erhält man in Näherung für das Wirkungsvolumen dieses Übergangszustandes folgenden Betrag:

$$\begin{aligned} V^*(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}) &= 4/3 \pi r_A^3 + 4/3 \pi r_{\text{n-C}_4\text{H}_9}^3 - 30,3 \text{ \AA}^3 \\ &= 263,5 \text{ \AA}^3 - 30,3 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

$$V(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}) = 233,2 \pm 25,8 \text{ \AA}^3$$

und damit für r_M^* :

$$r_M^* = 3,82 \pm 0,20 \text{ \AA}$$

4d) Abschätzung des $\Delta V_1^*(\text{exp})$ - Terms

Die einzelnen $\Delta V_1^*(\text{Molekül})$ - Größen haben in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n - Butyljodid folgende Beträge:

$$\Delta V_1^*(\text{Molekül}) = -19,6 \pm 1,7 \text{ \AA}^3$$

$$\Delta V_1^*(\text{Molekül}) = -30,3 \pm 3,0 \text{ \AA}^3$$

$$\Delta V_1^*(\text{Molekül}) \approx -30,3 \pm 3,0 \text{ \AA}^3$$

Multipliziert man diese Größen mit der Loschmidt'schen Zahl, so resultieren die entsprechenden Volumenänderungen pro Mol:

$$\Delta V_1^*(\text{Mol}) = -11,8 \pm 1,2 \text{ ml/Mol}$$

$$\Delta V_1^*(\text{Mol}) = -18,2 \pm 2,0 \text{ ml/Mol}$$

Es soll nun die Frage beantwortet werden, in welchem Zusammenhang diese Reaktantenterme mit der in der Einleitung als $\Delta V_1^*(\text{exp})$ bezeichneten Größe stehen. Bedenkt man, daß das wahre Volumen einer Flüssigkeit am absoluten Nullpunkt unter der Voraussetzung kugelförmiger Moleküle 74 % des Molvolumens dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur beträgt, so kann man nach der Beziehung (12H) aus den berechneten r_M - Werten der einzelnen Reaktanten bzw. Übergangszuständen deren Molvolumen für $T = 0^\circ\text{K}$ berechnen. Bei Differenzbildung der entsprechenden Molvolumina resultieren dann die in der Einleitung definierten Größen $\Delta V_1^*(\text{fest})$ der einzelnen Reaktionen. Und zwar ergeben sich folgende Beträge:

$$\Delta V_1^*(\text{fest}) = - 15,8 \pm 1,6 \text{ ml/Mol} \quad (\text{CH}_3\text{J})$$

$$\Delta V_1^*(\text{fest}) = - 24,5 \pm 2,6 \text{ ml/Mol} \quad (\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \text{ bzw. } n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J})$$

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man den $\Delta V_1^*(\text{Mol})$ - Wert als Massivanteil der $\Delta V_1^*(\text{fest})$ - Größe auffaßt, das heißt wenn man die $\Delta V_1^*(\text{Mol})$ - Werte um 26 % vergrößert.

Diese 26 % des Molvolumens am absoluten Nullpunkt kennzeichnen die Größe des Zwischenraumes zwischen den dichtgepackten, kugelförmigen Molekülen, den man als Packungsanteil der Flüssigkeit bezeichnet. Aus dem oben Gesagten geht also hervor, daß der Packungsanteil auch bei der Bestimmung der $\Delta V_1^*(\text{fest})$ - bzw. $\Delta V_1^*(\text{exp})$ - Größe eine Rolle spielt. Bei Temperaturerhöhung vergrößert sich natürlich der Packungsanteil. Dessen Änderung mit der Temperatur haben wir in den Größen $\Delta V_{f1}(A)$, $\Delta V_{f1}(J)$ und ΔV_{f1}^* berücksichtigt (s. Einleitung). Bei $T = 0^\circ\text{K}$ folgt somit für die $\Delta V_1^*(\text{exp})$ - Werte:

$$\Delta V_1^*(\text{exp}) = \Delta V_1^*(\text{fest}) + \Delta V^*(\text{Struktur})$$

Setzt man in diese Gleichung die berechneten $\Delta V_1^*(\text{fest})$ - Werte der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Äthyljodid bzw. Methyljodid ein, so erhält man:

$$\Delta V_1^*(\text{exp}) = - 24,5 + \Delta V^*(\text{Struktur})$$

$$\Delta V_1^*(\text{exp}) = - 15,8 + \Delta V^*(\text{Struktur})$$

Die Subtraktion ergibt, da $\Delta V^\ddagger(\text{Struktur})$ für beide Reaktionen gleich groß ist, einen Wert vom Betrag $- 8,7 \pm 3,0 \text{ ml/Mol}$, der außerordentlich gut mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt. $\Delta V_1^\ddagger(\text{exp})(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) - \Delta V_1^\ddagger(\text{exp})(\text{CH}_3\text{J}) = - 8,5 \pm 3,0 \text{ ml/Mol}$.

Aus diesen Überlegungen folgt also, daß die $\Delta V_1^\ddagger(\text{exp})$ - Größe temperaturabhängig ist. Eine genaue Berechnung der im Experiment ermittelten $\Delta V_1^\ddagger(\text{exp})$ - Werte für $T = 50^\circ\text{C}$ ist jedoch nicht möglich, da wir die Änderung des Volumens des Übergangszustandes mit der Temperatur $\Delta V_{fl}^\ddagger$ und die Änderung der Lösungsmittelstruktur $\Delta V^\ddagger(\text{Struktur})$ nicht kennen (siehe Einleitung). Die Differenz der $\Delta V_1^\ddagger(\text{exp})$ - Werte der verschiedenen Reaktionen ist dagegen von der Temperatur unabhängig. Das ist verständlich, wenn man annimmt, daß sich die Packungsanteile ähnlicher Substanzen (Alkylhalogenide, Übergangszustände) im gleichen Maße mit der Temperatur ändern.

5) Berechnung der Dipolmomente der Übergangszustände

Die Kenntnis der $r_M^\ddagger$ - Werte ermöglicht die Berechnung der Dipolmomente der einzelnen Übergangszustände. Es gilt (siehe Kap. H_2 und Kap. H_3):

$$\text{a) } \frac{N_L \mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} = 0,80 \cdot 10^{12} \quad (\text{dyn cm/Mol}) \quad (\Delta V_2^\ddagger)$$

$$\text{b) } \frac{N_L \mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} = 0,84 \cdot 10^{12} \quad (\text{dyn cm/Mol}) \quad (\Delta G_{\text{solv}}^\ddagger)$$

Mit den $r_\ddagger$ - Werten $3,54 \text{ \AA}$ (CH_3J), $3,60 \text{ \AA}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) und $3,85 \text{ \AA}$ ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J}$) erhält man:

nach a:

$$\mu_\ddagger(\text{CH}_3\text{J}) = 7,7 \pm 1,0 \text{ Debye}$$

$$\mu_{\pm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) = 7,9 \pm 1,0 \text{ Debye}$$

$$\mu_{\pm}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}) = 8,1 \pm 1,0 \text{ Debye}$$

und nach b:

$$\mu_{\pm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) = 8,1 \pm 1,0 \text{ Debye}$$

Die Ermittlung der Dipolmomente über die Steigungen der " Solvationsvolumen - Geraden " bzw. der freien " Solvationsenthalpie - Geraden " führt also zu dem gleichen Ergebnis.

6) Berechnung der thermodynamischen Solvationsgrößen

Die Gültigkeit der KIRKWOOD - Theorie für die hier untersuchten MENSCHUTKIN - Reaktionen konnte speziell am Beispiel der Umsetzung mit Äthyljodid bei der Ermittlung des Solvationsvolumen ΔV_2^* und der freien Solvationsenthalpie ΔG_{solv}^* nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Größe der Übergangszustände ermöglichte die Berechnung der jeweiligen Dipolmomente $\mu_{\pm}$. Nunmehr sind wir in der Lage, mit Hilfe der KIRKWOOD - Theorie die Solvationsgrößen ΔS_{solv}^* und ΔH_{solv}^* zu berechnen.

6a) Die freie Solvationsenthalpie ΔG_{solv}^*

Obwohl wir die ΔG_{solv}^* für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid graphisch ermittelt haben, wollen wir diese Größen der Einheitlichkeit wegen nochmals mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta G_{\text{solv}}^* = - \frac{N_L \mu_{\pm}^2}{r_{\pm}^3} \frac{D - 1}{2D + 1} \quad (3H)$$

und dem Dipolmomentwert $\mu_{\pm} = 7,9 \pm 1,0$ Debye berechnen. Die in der Tabelle (15) angegebenen ΔG_{solv}^* - Werte für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid der verschiedenen Lösungsmittel gelten gleichzeitig für die anderen Reaktionen. Zur Um-

rechnung der elektrischen Energie in Wärmeenergie wurde die Beziehung $1 \text{ erg} = 2,3893 \cdot 10^{-8} \text{ cal}$ (43) benutzt.

Tabelle (15) :

Lös.m.	ΔG_{exp}^* (kcal/Mol)	D 20°C	$\frac{D-1}{2D+1}(20^\circ\text{C})$	ΔG_{solv}^* (ber.) (kcal/Mol)
D = 1	+ 35,8			
n - Hexan	+ 32,3	1,89	$18,6 \cdot 10^{-2}$	- 3,6
Benzol	+ 28,6	2,28	23,0 "	- 4,4
Chlorbensol	+ 27,9	6,7	39,6 "	- 7,6
Aceton	+ 26,9	21,2	46,5 "	- 8,9
Methanol	+ 27,7	33,6	47,8 "	- 9,1
Nitrobenzol	+ 26,4	35,7	47,9 "	- 9,2
D(max)	+ 26,1		50,0 "	- 9,6

Die Schwankungen der ΔG_{solv}^* (ber.) - Werte betragen $\pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$.

6b) Die Solvatationsentropie ΔS_{solv}^*

(3E) Die Differentiation der freien Solvatationsenthalpie ΔG_{solv}^* nach der Temperatur ergibt die Solvatationsentropie ΔS_{solv}^* :

$$\Delta S_{\text{solv}}^* = \frac{N_L \mu_{\pm}^2}{r_{\pm}^3} \cdot \frac{3D}{(2D+1)^2} \cdot \frac{d \ln D}{dT} \quad (13E)$$

Die Werte für $d \ln D/dT$ der einzelnen Lösungsmittel wurden von FROST und PEARSON (34) zusammengestellt. Diese stimmen mit den Werten, die man durch Umrechnung der im HANDBOOK of CHEMISTRY bzw. HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS (44) angegebenen Größen a und γ erhält, und zwar

$$a = - \frac{dD}{dT} \quad \text{und} \quad \gamma = - \frac{d \log D}{dT}$$

recht gut überein. In der Tabelle (16) geben wir die einzelnen Faktoren der Gleichung (13H) und die daraus berechneten Solvatationsentropien für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid an. Diese Größen und auch die im nächsten Abschnitt berechneten $\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$ - Werte gelten wiederum für die beiden anderen Reaktionen.

6c) Die Solvatationsenthalpie $\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$

Die Solvatationsenthalpie $\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$ kann in einfacher Weise über die GIBBS - HELMHOLTZ'sche Gleichung aus der freien Solvatationsenthalpie $\Delta G_{\text{solv}}^{\dagger}$ und der Solvatationsentropie $\Delta S_{\text{solv}}^{\dagger}$ berechnet werden.

$$\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger} = \Delta G_{\text{solv}}^{\dagger} + T \Delta S_{\text{solv}}^{\dagger}$$

Die Werte für $\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$ wurden in der Tabelle (16) mit aufgeführt.

Tabelle (16) :

Lösm.	(a bzw. γ) 10^3	$\frac{d \ln D}{dT} 10^3$	$\frac{3D}{(2D+1)^2}$	$\Delta S_{\text{solv}}^{\dagger}(\text{ber.})$ (Cl/Mol)	$\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}(\text{ber.})$ (kcal/Mol)
n - Hexan	1,55 (a)	- 0,820	24,81 10^{-2}	- 3,9	- 4,9
Benzol	2,00 (a)	- 0,877	22,13 "	- 3,7	- 5,6
Chlorbenzol	1,30 (γ)	- 2,99	9,69 "	- 5,5	- 9,4
Aceton	2,05 (γ)	- 4,72	3,38 "	- 3,1	- 9,9
Methanol	2,64 (γ)	- 6,08	2,17 "	- 2,5	- 9,9
Nitrobenzol	2,25 (γ)	- 5,18	2,04 "	- 2,0	- 9,9

Die $3D/(2D + 1)^2$ - Einheiten gelten für $T = 20^{\circ}\text{C}$. Die Schwankungen in $\Delta S_{\text{solv}}^{\dagger}$ betragen $\pm 0,6$ Cl/Mol und in $\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$ etwa $\pm 2,0$ kcal/Mol.

I) DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In den folgenden Abschnitten soll noch einmal im einzelnen der Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Aktivierungsgrößen und den entsprechenden nach KIRKWOOD berechneten Solvatationsgrößen betrachtet werden.

1) Die Aktivierungsenthalpie

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (s.Kap. F_{3b}) kann in Analogie zu der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (s.Kap. H₃ und I₃) als eine Summe aus Grund- und Restgröße aufgefaßt werden. Näherungsweise gilt, wenn die Restgröße dabei mit der nach KIRKWOOD berechneten Solvatationsenthalpie $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}$ identifiziert wird:

$$\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta H_{D=1}^{\ddagger} + \Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger} \quad (11)$$

Bei bekannten Werten von $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ und $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}$ kann somit die Grundgröße $\Delta H_{D=1}^{\ddagger}$, das ist die Aktivierungsenthalpie der Gasreaktion bestimmt werden. Die berechneten Solvatationsenthalpien $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}$ (s.Kap. H_{6c}) tragen im Gegensatz zu den Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ negative Vorzeichen und konvergieren mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels gegen einen Wert, der in einem Lösungsmittel maximaler Polarität in etwa den Betrag $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}(\text{m.P.}) = -10,0 \text{ kcal/Mol}$ annähme. Nach (11) wird in einem Lösungsmittel gegebener Dielektrizitätskonstanten die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{D=1}^{\ddagger}$ um jeweils $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}$ ($D > 1$) erniedrigt. Wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist, stellen die experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}$ bis auf diejenigen in Benzol und Methanol in etwa die entsprechenden Ergänzungswerte dar.

①7 Tabelle der Aktivierungsenthalpien der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm.	$\Delta H_{\text{exp}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{\text{solv}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{\text{Rest}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)
D = 1	+ 21,0		
n - Hexan	+ 16,1	- 4,9	-
Benzol	+ 11,8	- 5,6	- 3,6
Chlorbenzol	+ 11,5	- 9,4	-
Aceton	+ 11,1	- 9,9	-
Methanol	+ 18,5	- 9,9	+ 7,4
Nitrobenzol	+ 11,7	- 9,9	~ -
max. Polarität	+ 11,0	-10,0	

①8 Tabelle der Aktivierungsenthalpien der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Lösm.	$\Delta H_{\text{exp}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{\text{Rest}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{\text{exp}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{\text{Rest}}^{\dagger}$ (kcal/Mol)
	CH ₃ J		n-C ₄ H ₉ J	
D = 1	+ 18,2		+ 21,7	
n - Hexan	+ 13,4	-	-	-
Benzol	+ 8,5	- 4,1	+ 12,4	- 3,7
Aceton	+ 8,2	-	+ 11,5	~ -
Nitrobenzol			+ 12,2	~ -
max. Polarität	+ 8,2		+ 11,7	

Für die Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{D=1}^{\dagger}$ der Gasreaktionen erhält man in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n - Butyljodid die Beträge: + 18,2 $\pm$ 2,0 kcal/Mol, + 21,0 $\pm$ 2,0 kcal/Mol bzw. + 21,7 $\pm$ 2,0 kcal/Mol. Die Schwankungen in den $\Delta H_{D=1}^{\dagger}$ von $\pm$ 2,0 kcal/Mol werden vorwiegend durch die unsicheren Solvatationsenthalpien bedingt.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, lassen sich die ΔH_{exp}^* - Werte der benzolischen - und methanolischen Reaktion bei dieser Betrachtung nicht einordnen. Für die methanolische Reaktion ergibt sich im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln ein Mehrbetrag der Aktivierungsenthalpie von + 7,4 kcal/Mol. Dieser Mehrbetrag hängt vermutlich ursächlich mit einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Amins und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Methanols im Ausgangszustand zusammen. Die Energiebeträge solcher Brückenbindungen liegen tatsächlich in dieser Größenordnung (45). Die Herabsetzung der ΔH_{exp}^* - Werte der Reaktionen in Benzol um etwa - 4,0 kcal/Mol kann dagegen nicht befriedigend erklärt werden. Es ist zu vermuten, daß in diesem Lösungsmittel die nichtelektrostatischen Kräfte einen Beitrag zur Verminderung der Aktivierungsenthalpie in dieser Größenordnung liefern.

2) Die Aktivierungsentropie

Fakt man die Aktivierungsentropie ΔS_{exp}^* (s. Kap. F_{3c}) als eine Summe aus Grund - und Restgröße auf, so gilt wiederum näherungsweise:

$$\Delta S_{\text{exp}}^* = \Delta S_{D=1}^* + \Delta S_{\text{solv}}^* \quad (21)$$

ΔS_{solv}^* und $\Delta S_{D=1}^*$ sind dabei mit der nach KIRKWOOD berechneten Solvatationsentropie (s. Kap. H_{6c}) bzw. mit der Aktivierungsentropie der reinen Molekülassoziation identisch. Alle drei Größen tragen negative Vorzeichen, sie beschreiben also Vorgänge, bei denen die Entropie des Systems abnimmt bzw. der Ordnungsgrad des Systems zunimmt. Die Tabellen zeigen die abgeschätzten Einzeleffekte.

19) Tabelle der Aktivierungsentropien der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm.	$\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)	$\Delta S_{\text{solv}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)	$\Delta S_{\text{Rest}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)
D = 1	- 45,5 $\pm$ 1,0		
n - Hexan	- 50,3	- 3,9	- 0,9 (Fehlergrenze)
Benzol	- 52,1	- 3,7	- 2,9
Chlorbenzol	- 50,7	- 5,5	-
Aceton	- 49,0	- 3,1	-
Methanol	- 28,5	- 2,5	+19,5
Nitrobenzol	- 46,5	- 2,0	+ 1,0 (Fehlergrenze)

20) Tabelle der Aktivierungsentropien der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Lösm.	$\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)	$\Delta S_{\text{Rest}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)	$\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)	$\Delta S_{\text{Rest}}^{\ddagger}$ (Cl/Mol)
	CH ₃ J		n-C ₄ H ₉ J	
D = 1	- 45,1 $\pm$ 1,0		- 47,7 $\pm$ 1,0	
n - Hexan	- 49,1	-		
Benzol	- 52,4	- 3,6	- 55,0	- 3,6
Aceton	- 48,1	-	- 51,7	- 0,9 (Fehl.g.)
Nitrobenzol			- 48,8	+ 0,9 "

Die Werte für $\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$ der Reaktionen in Benzol und Methanol sind in dieser Reihe wegen der herausfallenden Aktivierungsenthalpien zu hoch bzw. zu niedrig im Absolutbetrag. Die Herabsetzung der Aktivierungsentropie bei der methanolischen Reaktion um etwa 20 Cl/Mol kann wiederum durch die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung im Ausgangszustand verstanden werden, denn die Werte der Bildungsentropie solcher Brücken liegen in dieser Größenordnung (46), (47). Der Mehrbetrag von ungefähr - 3,0 Cl/Mol für Benzol wird sicherlich durch das Mitwirken nichtelektrostatistischer Kräfte neben den elektrostatischen Kräften bei der

Bildung des Übergangszustandes geliefert.

Die Abschätzung der Aktivierungsentropien der reinen Molekülassoziation ergibt in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n-Butyljodid die Werte: $-45,1 \pm 1,0$ Cl/Mol, $-45,5 \pm 1,0$ Cl/Mol bzw. $-47,7 \pm 1,0$ Cl/Mol. Die hohen, negativen Beträge dieser Größen deuten daraufhin, daß die Bildung des Übergangszustandes ganz bestimmte Lagen der Reaktionspartner erfordert, d.h. der Übergangszustand besitzt einen höheren Ordnungsgrad als der Ausgangszustand.

In der Reihe der berechneten Solvatationsentropien bildet nur der Chlorbenzolwert eine Ausnahme, die durch die anomale Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bedingt wird. Der Vergleich mit der Reihe der $\Delta S_{\text{exp}}^{\ddagger}$ - Werte zeigt jedoch, daß der Absolutbetrag in diesem Lösungsmittel auch etwas zu hoch ausfällt, so daß in Übereinstimmung mit den übrigen Lösungsmitteln die Differenz dieser beiden Werte wiederum annähernd $\Delta S_{D=1}^{\ddagger}$ ergibt. Die Solvatationsentropien $\Delta S_{\text{solv}}^{\ddagger}$ bestimmen die Entropieabnahme, die mit dem Solvatationsvorgang beim aktivierenden Schritt verbunden ist und stellen ein Maß für die Erhöhung des Ordnungszustandes des Systems bei diesem Vorgang dar. Da mit jeder Solvatation eine Volumenkontraktion verbunden ist, so müssen die Absolutbeträge der nach KIRKWOOD berechneten Solvatationsentropien und Solvatationsvolumina parallel laufen. Das sollte in gleicher Weise auch für die Absolutbeträge der entsprechenden experimentell bestimmten Größen zutreffen. Aus den Messergebnissen geht dies in etwa auch hervor.

3) Die freie Aktivierungsenthalpie

Im Kapitel H₃ haben wir gezeigt, daß die experimentell bestimmte freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (s. Kap. F_{3a}) sich aus einer Grundgröße $\Delta G_{D=1}^{\ddagger}$ und einer Restgröße $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$ zusammensetzt und zwar gilt in Näherung:

$$\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta G_{D=1}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger} \quad (31)$$

Diese Größen haben wir für die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid graphisch ermittelt. Aus den ΔG_{exp}^* - Werten der beiden anderen Reaktionen und den berechneten freien Solvationsenthalpien ΔG_{solv}^* (s. Kap. H_{Ga}) können wir nach (31) auch deren Grundgrößen bestimmen. Die folgenden Tabellen enthalten die abgeschätzten Werte der einzelnen Größen.

(21) Tabelle der freien Aktivierungsenthalpien der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm.	ΔG_{exp}^* (kcal/Mol)	ΔG_{solv}^* (kcal/Mol)	ΔG_{Rest}^* (kcal/Mol)
D = 1	+ 35,8		
n - Hexan	+ 32,3	- 3,6	-
Benzol	+ 28,6	- 4,4	- 2,8
Chlorbenzol	+ 27,9	- 7,6	-
Aceton	+ 26,9	- 8,9	-
Methanol	+ 27,7	- 9,1	+ 1,0
Nitrobenzol	+ 26,4	- 9,2	-
max. Polarität	+ 26,1	- 9,6	

(22) Tabelle der freien Aktivierungsenthalpien der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Lösm.	ΔG_{exp}^* (kcal/Mol)	ΔG_{Rest}^* (kcal/Mol)	ΔG_{exp}^* (kcal/Mol)	ΔG_{Rest}^* (kcal/Mol)
	CH_3J		$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$	
D = 1	+ 32,8		+ 37,2	
n - Hexan	+ 29,2	-		
Benzol	+ 25,3	- 3,1	+ 30,2	- 2,6
Aceton	+ 23,7	-	+ 28,3	-
Nitrobenzol			+ 27,8	-
max. Polarität	+ 23,2		+ 27,6	

Die freien Solvatationsenthalpien $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$ tragen im Gegensatz zu den experimentell bestimmten freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ negative Vorzeichen und konvergieren analog wie die Solvatationsenthalpien $\Delta H_{\text{solv}}^{\ddagger}$ mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels gegen einen Wert, der in einem Lösungsmittel maximaler Polarität den Betrag $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}(\text{m.P.}) = -9,6 \text{ kcal/Mol}$ annähme.

Die $\Delta G_{\text{D=1}}^{\ddagger}$ - Werte der einzelnen Reaktionen haben folgende Beträge: $+32,8 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$ (CH_3J), $+35,8 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) bzw. $+37,2 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$ ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{J}$). Diese Werte werden in den verschiedenen Lösungsmitteln jeweils um den entsprechenden $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$ - Betrag herabgesetzt. Wie man aus der Ergänzungsreihe der $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$ - Werte ersehen kann, bilden wiederum der Benzol - und der Methanolwert eine Ausnahme. Die Abweichung des Methanolwertes um nur $\pm 1,0 \text{ kcal/Mol}$ überrascht zunächst. Mit Hilfe der GIBBS - HELMHOLTZ'schen Gleichung läßt sich jedoch leicht zeigen, daß sich die entsprechenden Abweichungen in der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie von $+7,4 \text{ kcal/Mol}$ bzw. $+19,5 \text{ Cl/Mol}$ weitgehend kompensieren. Das gleiche gilt, wenn auch nicht in diesem Maße, für den $\Delta G_{\text{Rest}}^{\ddagger}$ - Wert der benzolischen Reaktion.

4) Die Geschwindigkeitskonstante

Um den Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeiten der hier untersuchten Reaktionen in etwa quantitativ abschätzen zu können, ist es notwendig, die jeweilige Geschwindigkeit der Gasreaktionen zu bestimmen. Das Kriterium dieser Geschwindigkeit ist die Geschwindigkeitskonstante k_0 . Diese Größe kann man entweder mit Hilfe der Stoßtheorie bzw. der Theorie des Übergangszustandes berechnen oder durch Extrapolation der Geraden ($\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger} = \Delta G_{\text{D=1}}^{\ddagger} + \Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$) (siehe dazu Kapitel H_3) bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate graphisch ermitteln. Die Gleichung für $\ln k$ in der Form:

$$\ln k_{\text{exp}} = \ln k_0 + \frac{N_L \mu_{\ddagger}^2}{RT r_{\ddagger}^3} \frac{D-1}{2D+1} \quad (41)$$

ist ja der Beziehung $\Delta G_{\text{exp}}^* = \Delta G_{D=1}^* + \Delta G_{\text{solv}}^*$ äquivalent. Bei Kenntnis der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{D=1}^*$ kann man also auch die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_0 berechnen, und zwar gilt: (s. Kap. F_{3a})

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^{-G_{D=1}^*/RT} \quad (51)$$

Für die Reaktionen in der Reihenfolge Methyl - Äthyl - und n - Butyljodid lassen sich aus (51) folgende Werte herleiten:

$$\begin{aligned} k_0(\text{CH}_3\text{J}) &= (4,4 \pm 1,0) 10^{-10} \text{ (lit/Mol sec)} \\ k_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{J}) &= (4,1 \pm 1,0) 10^{-12} \quad " \\ k_0(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}) &= (4,7 \pm 1,0) 10^{-13} \quad " \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Stoßtheorie (48) kann man bei Annahme kugelförmiger Atome bzw. Moleküle für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k eine Beziehung ableiten, die der von ARRHENIUS empirisch gefundenen Gleichung entspricht.

$$k_0 = P Z e^{-E_{a,0}/RT}$$

Die Stoßzahl Z läßt sich statistisch herleiten. Für diese gilt, wenn sie die Anzahl der Stöße zwischen den Reaktanten A und B pro sec. und pro cm^3 repräsentieren soll:

$$Z = \sigma_{AB}^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2}$$

m_A und m_B sind die Massen der beiden Moleküle und σ_{AB} entspricht der Summe der beiden Molekülradien. Es können jedoch nur solche Moleküle erfolgreich miteinander kollidieren, die eine Mindestenergie, nämlich die Aktivierungsenergie mitbringen. Die Stoßausbeute wird also durch den Faktor $e^{-E_a/RT}$ bestimmt. Identifiziert man die ARRHENIUS - Konstante A (s. Kap. F₂) zunächst

mit der Stoßzahl Z , so erhält man im Gegensatz zum Experiment viel zu große Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, daß ein Zusammenstoß - auch wenn das für die Reaktion notwendige Energieminimum aufgebracht wird - nur dann zur Reaktion führt, wenn der Zusammenstoß an einem "sterisch empfindlichen Bezirk" erfolgt. Dieser Tatsache trägt der sterische Faktor P Rechnung. Bei der Reaktion von mehratomigen Molekülen kann der P -Faktor Werte von 10^{-5} - 10^{-10} annehmen (49), (50). Diese Unbestimmtheit des P -Faktors läßt keine exakte Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0 zu.

Für k_0 der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid erhält man mit folgenden Werten $\sigma_{AB} = 5,92 \cdot 10^{-8}$ cm (s. Kap. H_4), $T = 323^\circ K$, $E_{a,o} = 21,6$ kcal/Mol (s. Kap. I_1 und F_{3b}) und den Molekulargewichten der Reaktanten nach Umrechnung auf lit/Mol aus:

$$k_0 = P \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8 \pi R T}{M_A M_B} \right)^{1/2} e^{-E_{a,o}/RT}$$

den Wert:

$$k_0 = P (5,1 \pm 1,1) 10^{-4} \text{ (lit/Mol sec)}$$

Diese Geschwindigkeitskonstante stimmt, wenn man für den sterischen Faktor P den Wert $P = 10^{-8}$ zugrunde legt, außerordentlich gut mit der aus der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{D=1}^\ddagger$ berechneten überein.

Der Vergleich zwischen den in den verschiedenen Lösungsmitteln experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten und den entsprechenden k_0 zeigt, daß die Lösungsmittel einen beträchtlichen Einfluß auf die Geschwindigkeiten der Reaktionen ausüben. Und zwar nehmen die Geschwindigkeiten in n -Hexan um den Faktor $3 \cdot 10^6$, in Benzol um den Faktor $8 \cdot 10^8$, in Aceton um den Faktor $8 \cdot 10^9$ und in Nitrobenzol um den Faktor $2 \cdot 10^{10}$ zu. Diese Beschleunigung wird in besonderem Maße durch die Herabsetzung der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{exp}^\ddagger$ um den jeweiligen

Betrag der freien Solvatationsenthalpie $\Delta G_{\text{solv}}^{\ddagger}$ bewirkt, die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen des Übergangszustandes mit den Lösungsmittelmolekülen verursacht wird. Da in Benzol außer den elektrostatischen Kräften sicherlich auch noch andere Kräfte auftreten, so kann der Einfluß dieses Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der KIRKWOOD - Theorie nicht vollständig erfaßt werden.

Zur Deutung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können die Unterschiede in den Aktivierungsenthalpien bzw. Aktivierungsentropien herangezogen werden, und zwar wollen wir die dafür besonders geeigneten Grundgrößen $\Delta H_{D=1}^{\ddagger}$ bzw. $\Delta S_{D=1}^{\ddagger}$ miteinander vergleichen. Betrachtet man die Reaktionen zwischen Triäthylemin und Methyl - bzw. Äthyljodid - die Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich um zwei Zehnerpotenzen - so folgt aus der angenäherten Gleichheit der Aktivierungsentropien $\Delta S_{D=1}^{\ddagger} = -45,0 \text{ Cl/Mol}$, daß die sterischen Anforderungen an den Übergangszustand etwa die gleichen sind. Obwohl also im Äthyljodid in α -Stellung des die Bindung mit dem Stickstoffatom eingehenden Kohlenstoffatoms eine in bezug auf das Wasserstoffatom des Methyljodids voluminösere Methylgruppe ist, treten anscheinend keine zusätzlichen sterischen Faktoren auf. Der Geschwindigkeitsabfall beim Übergang vom Methyl - zum Äthyljodid läßt sich somit nur auf Grund der unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien, diese unterscheiden sich um ungefähr $3,0 \text{ kcal/Mol}$, erklären. Beim Übergang vom Äthyljodid zum n - Butyljodid - in α -Stellung befindet sich eine Propylgruppe - nimmt der Absolutbetrag der Aktivierungsentropie um etwa 2 Cl/Mol zu. Das deutet daraufhin, daß zusätzliche sterische Faktoren die Bildung des Übergangszustandes erschweren. Die Reaktion verläuft daher langsamer. In die gleiche Richtung wirkt sich auch die Erhöhung der Aktivierungsenthalpie um ungefähr $1,0 \text{ kcal/Mol}$ aus.

5) Die Aktivierungsvolumina

Die Volumenänderungen, die bei der Bildung des Übergangszustandes eintreten, haben wir in der Einleitung näher definiert.

Das dort skizzierte Schema veranschaulicht in sinnfälliger Weise, daß die Summe der experimentell bestimmbaren Volumenänderungen gleich der Summe der beiden Aktivierungsvolumina $\Delta V_1^*(\text{exp})$ bzw. ΔV_2^* ist, und zwar gilt:

$$\Delta V^0 + \Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V_1^*(\text{exp}) + \Delta V_2^*$$

Die Volumenänderung ΔV^0 , die bei der Herstellung der Reaktionslösung eintritt, konnte durch Dichtemessung (s. Kap. G) und die Änderung des Volumens während des Ablaufs der Reaktion ΔV_{exp}^* durch die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (s. Kap. F₁) ermittelt werden. Die einzelnen Aktivierungsvolumina $\Delta V_1^*(\text{exp})$ und ΔV_2^* konnten wir mit Hilfe der KIRKWOOD - Theorie bestimmen. (s. Kap. H₂) In den folgenden Tabellen haben wir die einzelnen Volumeneffekte der drei Reaktionen, die bei den Umsetzungen unter Normaldruck eintreten, zusammengestellt.

(23) Tabelle der Volumenänderungen der Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid:

Lösm.	ΔV_{exp}^* (ml/Mol)	ΔV^0 (ml/Mol)	ΔV_2^* (ml/Mol)	$\Delta V_1^*(\text{exp})$ (ml/Mol)
n - Hexan	- 61,5	+ 6,7	- 18,0	- 38,0
Benzol	- 53,6	+ 4,0	- 10,2	- 38,0
Chlorbenzol	- 46,7	+ 0,5	- 8,0	- 38,0
Aceton	- 54,7	+ 5,3	-	- 38,0
Methanol	- 38,2	- 2,6	- 1,9	- 38,0
Nitrobenzol	- 31,6	- 6,7	-	- 38,0

Die Fehlergrenzen sämtlicher Volumeneffekte liegen zwischen 2 - 3 ml/Mol. Die hier aufgeführten ΔV_2^* - Werte gelten für alle drei Reaktionen.

(24) Tabelle der Volumenänderungen der Reaktionen zwischen Triäthylamin und Methyl - bzw. n - Butyljodid:

Lösm.	ΔV_{exp}^* (ml/Mol)	ΔV^0 (ml/Mol)	$\Delta V_1^*(\text{exp})$ (ml/Mol)	ΔV_{exp}^* (ml/Mol)	ΔV^0 (ml/Mol)	$\Delta V_1^*(\text{exp})$ (ml/Mol)
	CH_3J			$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{J}$		
n - Hexan	- 54,3	+ 8,9	- 29,5			
Benzol	- 44,1	+ 4,0	- 29,5	- 56,4	+ 3,9	- 41,8
Aceton	- 43,3	+ 5,2	- 29,5	- 55,6	+ 4,4	- 41,8
Nitrobenzol				- 33,8	- 7,8	- 41,8

Die Volumenänderungen ΔV^0 setzen sich additiv aus den einzelnen $\Delta V_{\text{O,R}}$ - Größen (s.Kap. G) zusammen, wobei $\Delta V_{\text{O,R}}$ des Amins in allen Lösungsmitteln negative Beträge annimmt. In Methanol und Nitrobenzol treten im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln recht beträchtliche Volumenkontraktionen von - 10,6 ml/Mol bzw. - 7,3 ml/Mol ein. Die Volumenverminderung in Methanol ist sicherlich auf die Bildung einer Stickstoff - Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen, diejenige in Nitrobenzol läßt sich dagegen nicht befriedigend erklären. Es ist zu vermuten, daß beim Auflösen des Amins in dem schwach gelblichen Nitrobenzol eine Farbvertiefung nach hellgelb auftritt, daß zwischen den gelösten - und den Lösungsmittelmolekülen eine Art Komplexbildung stattfindet. Die Alkylhalogenide erfahren beim Lösungsvorgang eine mehr oder weniger große Ausdehnung gegenüber der durch die hohen Dichten angedeuteten kompakten Struktur in reiner Form. Diese Volumenvergrößerung überwiegt in den weniger polaren Lösungsmitteln die Volumenverminderung $\Delta V_{\text{O,R}}$ des Amins, so daß die Summe beider Größen in diesen Solventien einen positiven Betrag annimmt.

Die Aktivierungsvolumina ΔV_{exp}^* zeigen eine Abstufung entsprechend der Polarität der Lösungsmittel, die in ihrer Reihenfolge auch noch für die Summe aus ΔV^0 und ΔV_{exp}^* gilt. Eine Ausnahme bildet hierbei nur das Aceton (11), (18). Diese Abstufung

wird durch das Solvatationsvolumen ΔV_2^* bedingt, das, wie die Reihe dieser Größe erkennen läßt, eine analoge Staffelung aufweist. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die größten Volumenkontraktionen ΔV_2^* , die mit der Solvatation des Übergangszustandes (die des Ausgangszustandes sei wegen des geringeren Betrages vernachlässigt) verbunden sind, in den unpolaren Lösungsmitteln eintritt. Eine molekulare Betrachtungsweise dieser Solvatation hat damit zu folgern, daß der Übergangszustand als polares Gebilde besonders dipolschwache Lösungsmittelmoleküle anlagert, während die stark polaren Lösungsmittelmoleküle, die untereinander ein mehr oder weniger feste Anordnung aufweisen, vom Übergangszustand unwesentlich beeinflusst werden. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Abstufung in ΔV_2^* durch die unterschiedliche Größe der Solvathülle des Übergangszustandes bedingt wird. Das würde bedeuten: die stark polaren Lösungsmittelmoleküle werden sicherlich unter starken Wechselwirkungen sehr fest - wenn auch in geringer Anzahl - an den Übergangszustand angelagert, die dipolschwachen Lösungsmittelmoleküle dagegen weniger fest und entfernter, dafür aber in größerer Anzahl, verbunden mit einer größeren Volumenkontraktion. Da mit der Solvatation des Übergangszustandes eine Energiesenkung desselben verbunden ist, so spricht für diese Erklärungsmöglichkeit besonders die Beobachtung, daß die Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{D=1}^*$ in den stark polaren Lösungsmitteln um die größten Energiebeiträge (starke Wechselwirkungen) erniedrigt werden. Die im Experiment gefundene Volumenkontraktion ΔV_2^* des Acetons vom Betrag = - 11,4 ml/Mol läßt sich demzufolge vermutlich durch die Annahme deuten, daß die Acetonmoleküle unter starken Wechselwirkungen (kleiner ΔH_{exp}^* - Wert) sehr fest und im Vergleich zum Nitrobenzol wegen der kleinen Moleküle auch in größerer Anzahl an den Übergangszustand angelagert werden. Daß dann die ΔV_2^* -Größe des Methanols keinen von der Theorie abweichenden Betrag annimmt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß deren kleine Moleküle Assoziante (O--H - Brückenbindung) bilden, so daß wie im Fall des Nitrobenzols auch nur wenige "Molekül - Assoziante" angelagert werden können.

Die tabellierten Werte für ΔV_{exp}^* und ΔV_2^* gelten nur für die Umsetzungen unter Normaldruck. Wie die Darstellungen der Druck-

abhängigkeit der Aktivierungsvolumina $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ (s. Abb. (8)) und der $3D^2/(2D+1)^2$ d $1/D/dP$ - Einheiten (s. Abb. (9)), die als Charakteristika für die Solvatationsvolumina $\Delta V_2^{\ddagger}$ mit diesen näherungsweise identifiziert werden können, zeigen, nehmen die Größen $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ bzw. $\Delta V_2^{\ddagger}$ mit steigendem Druck positivere Werte an. Damit wird im gewissen Grade verständlich, weshalb die Druckbeschleunigungskurven (s. Abb. (2), (3), (4) und (5)) gekrümmt sind.

Der Absolutbetrag der Aktivierungsvolumina $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ bzw. $\Delta V^{\ddagger}$ (s. Einleitung) nimmt für die Reaktionen zwischen Triäthylamin und den Alkylhalogeniden vom Methyljodid ausgehend zum n - Butyljodid hin zu. Diese Zunahme ist allein auf die unterschiedliche Größe von $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ und damit von $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{Molekül})$ zurückzuführen (s. Kap. H_{4c}), denn die Solvatationsvolumina $\Delta V_2^{\ddagger}$ ändern sich bei diesen Reaktionen nur entsprechend der Polarität der Lösungsmittel nicht aber von Reaktion zu Reaktion. Daß der Reaktantenterm $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ die Vergrößerung von $\Delta V^{\ddagger}$ bestimmt, konnte auch mit Hilfe der Kalottenmodelle nachgewiesen werden, denn die Abschätzung der Differenz zwischen den $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ - Größen (s. Kap. H_{4d}) für die Reaktionen mit Methyl - bzw. Äthyljodid ergab einen Betrag von ungefähr 9 ml/Mol, der mit dem experimentell gefundenen gut übereinstimmt. Die weitere Erhöhung von $\Delta V^{\ddagger}$ um etwa 4 ml/Mol, die beim Übergang vom Äthyljodid zum n - Butyljodid eintritt, konnte mittels der vereinfachten Molekülmodelle nicht berechnet werden. Da diese Reaktion in den drei Lösungsmitteln jedoch die gleiche Abstufung in $\Delta V^{\ddagger}$ wie die übrigen Umsetzungen zeigt (s. Kap. H_2), so ist diese Zunahme wiederum dem $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ - Term zuzuschreiben.

Nunmehr kann auch die Frage geklärt werden, welcher von den beiden Aktivierungstermen $\Delta V_2^{\ddagger}$ bzw. $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ den größeren Beitrag zu dem Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ liefert. Der Vergleich dieser Terme der gleichen Reaktion zeigt, daß der Solvatations-term $\Delta V_2^{\ddagger}$ in den weniger polaren Lösungsmitteln durchaus eine Rolle spielt. In den polaren Lösungsmitteln dagegen kann deren Größe gegenüber dem Reaktantenterm $\Delta V_1^{\ddagger}(\text{exp})$ vernachlässigt werden.

J) A N H A N G

1) Literaturverzeichnis

- | | |
|--|--|
| (1) N. MENSCHUTKIN | Z. phys. Chem. <u>6</u> , 41 (1890) |
| (2) C.N. HINSELWOOD und
E.A. MOELWYN - HUGHES | J. Chem. Soc. London
230 (1932) |
| (3) C.A. WINKLER und
C.N. HINSELWOOD | ibid. 1147 (1935) |
| (4) H.G. GRIMM, H. RUF und
H. WOLF | Z. phys. Chem. Abt.B
<u>13</u> , 301 (1931) |
| (5) P. KAURANEN | Acta Ch.Scand. <u>8</u> , 1152 (1954) |
| (6) M.G. EVANS und
M. POLANYI | Trans. Faraday Soc. <u>31</u> , 875 (1935) |
| (7) S.D. HAMANN | "Physico - Chemical Effects of
Pressure" London 1957 S. 172 |
| (8) A.P. HARRIS und
K.E. WEALE | J. Chem. Soc. Januar (1961) |
| (9) M.G. GONIKBERG und
G.S. POVKH | Zhur. Fiz. Khim. <u>23</u> , 283 (1949) |
| (10) M.G. GONIKBERG und
V.N. ZHULIN | Austr. J. Chem. <u>3</u> , 285 (1958) |
| (11) H.D. BRAUER | Diplomarbeit Frankfurt/M. (1961) |
| (12) W. MOSCH | Diplomarbeit Frankfurt/M. (1959) |
| (13) KÜSTER - THIEL -
FISCHBECK | "Logarithmische Rechentafeln"
67.Auflage(1955)S.163 |
| (14) LANGE | "Handbook of Chemistry"
Ninth Edition (1956) |
| (15) | "Handbook of Chemistry and Physics"
(1960) |
| (16) HOUBEN - WEYL | "Methoden der organischen Chemie"
Bd. I/2 (1959) S. 778,820 |

- (17) J.F.J. DIPPY, H.O. JENKINS und J.E. PAGE J. Chem. Soc. 1391 (1939)
- (18) H. KEIM Dissertation Frankfurt/M. (1961)
- (19) "Meßanleitung für Knick - Geräte
- (20) C. WAGNER Z. phys. Chem. 115A 337 (1925)
- (21) M.G. GONIKBERG und B.S. ELJANOW Ber. Ac. d. Wiss. UdSSR Bd.3 Nr.3 (1960)
- (22) P.W. BRIDGMAN Proc. Am. Ac. Arts and Sci. 49, 1 (1913)
- (23) P.W. BRIDGMAN ibid. 66, 185 (1932)
- (24) S.D. HAMANN "Physico - Chemical Effects of Pressure" London (1957) S. 144
- (25) G. KORTÜM "Einführung in die chemische Thermodynamik" (1960) S. 344,349
- (26) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING "The Theory of Rate Processes" London (1941) S. 417
- (27) G. KORTÜM "Einführung in die chemische Thermodynamik" (1960) S.70 - 76
- (28) A. WEISSBERGER "Physical Methods in org. Chemistry" Bd. 1 S. 131
- (29) KÜSTER - THIEL - FISCHBECK "Logarithmische Rechentafeln" 67.Auflage (1955) S.114,238
- (30) M. BORN Z. f. Physik 1, 45 (1920)
- (31) J.G. KIRKWOOD J. Chem. Phys. 2, 351 (1934)
- (32) H. KYROPOULOS Z. f. Physik 40, 507 (1926)
- (33) B.B. OWEN und S.R. BRINKLEY Phys. Rev. 64, 32 (1943)
- (34) A.A. FROST und R.G. PEARSON "Kinetics and Mechanism" London (1961) S. 140
- (35) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING "The Theory of Rate Processes" London (1941) S. 420

- (36) J.W. SMITH " Electric Dipole Moments "
London (1955) S. 194 u. 230
- (37) LANGE " Handbook of Chemistry "
Ninth Edition (1956) S. 122z
- (38) H.A. STUART " Die Struktur des freien Moleküls "
Göttingen (1952) S. 92
- (39) G. BRIEGLEB Fortschr. Chem. Forschung
1 642 (1952)
- (40) M. MAGAT Z. phys. Chem. B16 1 (1932)
- (41) W. BILTZ Ann. der Chem. 453 259 (1927)
- (42) K.L. WOLF " Theoretische Chemie "
Leipzig (1948) S. 196
- (43) G. APELT " Maßgrößen der Physik "
Hannover (1948) S. 101 u. 102
- (44) " Handbook of Chemistry and Physics "
(1960) Forty - second Edition
- (45) G. KORTUM " Lehrbuch der Elektrochemie "
(1957) S.91
- (46) D. HADZI " Hydrogen Bonding " (1956)
- (47) G. AGHA EBRAHIM Dissertation Frankfurt/M. (1959)
- (48) K.L. WOLF " Theoretische Chemie "
Leipzig (1948) S. 441
- (49) S. GLASSTONE, K.J. LAID- " The Theory of Rate Processes "
LER und H. EYRING London (1941)
- (50) A.A. FROST und " Kinitics and Mechanism "
R.G. PEARSON London (1961) S. 94
- (51) B.B. OWEN J. Am. Chem. Soc. 78, 3561 (1956)

2) Die physikalischen Daten der Ausgangssubstanzen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Daten der Ausgangssubstanzen (siehe Kap. B₁) angegeben. Die einzelnen Behandlungsmethoden zur Absolutierung oder Reinigung dieser Substanzen und deren Werte für Siedepunkt und Brechungsindex wurden der Literatur (5), (14), (15), (16) und (17) entnommen.

Methyljodid: (MERCK p.a.), über Silberwolle destilliert (14), (15)

Siedepunktsintervall der	
verwendeten Fraktion	Kp ₇₆₀ = 42,4 - 42,6°C
korrigierter Sdp.	Kp ₇₆₀ = 42,4 - 42,6°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 42,5 - 43,0°C
gefundener $n \frac{20}{D}$	$n \frac{20}{D} = 1,5318$
Literaturwert	$n \frac{20}{D} = 1,5320$

Äthyljodid: (MERCK p.a.), über Silberwolle destilliert (14), (15)

Siedepunktsintervall der	
verwendeten Fraktion	Kp ₇₄₉ = 71,8 - 71,9°C
korrigierter Sdp.	Kp ₇₆₀ = 72,3 - 72,4°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 72,3 - 72,5°C
gefundener $n \frac{20}{D}$	$n \frac{20}{D} = 1,5139$
Literaturwert	$n \frac{20}{D} = 1,5142$

n - Butyljodid: (FLUKA), über Silberwolle destilliert (14)

Siedepunktsintervall der	
verwendeten Fraktion	Kp ₇₅₉ = 129,8 - 130,0°C
korrigierter Sdp.	Kp ₇₆₀ = 130,3 - 130,5°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 130,4°C
gefundener $n \frac{20}{D}$	$n \frac{20}{D} = 1,4991$
Literaturwert	$n \frac{20}{D} = 1,4998$

Triäthylamin: (MERCK p.a.) (5),(14),(15)

Siedepunktsintervall der	
verwendeten Fraktion	Kp ₇₅₅ = 89,1 - 89,2°C
korrigierter Sdp.	Kp ₇₆₀ = 89,3 - 89,4°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 89,4°C

n - Hexan: (MERCK für Chromatographie)

Das von MERCK gelieferte n - Hexan wurde ohne weitere Behandlung verwendet. Die hier aufgeführten Daten werden von MERCK angegeben.

Siedepunkt	Kp ₇₆₀ = 68 - 69°C
Brechungsindex	$n_{\frac{20}{D}}$ = 1,3755
Wassergehalt	= max. 0,02 %

Benzol: (MERCK p.a.) mit Natrium absolutiert (16)

gefundener Sdp.	Kp ₇₆₀ = 80,1°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 80,1°C
gefundener $n_{\frac{20}{D}}$	$n_{\frac{20}{D}}$ = 1,5011
Literaturwert	$n_{\frac{20}{D}}$ = 1,5011

Chlorbenzol: (MERCK p.a.), mit P₂O₅ getrocknet und destilliert (15)

gefundener Sdp.	Kp ₇₅₀ = 131,0°C
korrigierter Sdp.	Kp ₇₆₀ = 131,6°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 131,69°C
gefundener $n_{\frac{20}{D}}$	$n_{\frac{20}{D}}$ = 1,5249
Literaturwert	$n_{\frac{20}{D}}$ = 1,52481

Aceton : (MERCK p.a.) (16),(17)

gefundener Sdp.	Kp ₇₅₇ = 56,1°C
Literaturwert	Kp ₇₆₀ = 56,2°C

Literaturwert	$Kp_{760} = 56,24^{\circ}\text{C}$
gefundener $n_{\frac{20}{D}}$	$n_{\frac{20}{D}} = 1,3585$
Literaturwert	$n_{\frac{20}{D}} = 1,3589$

Methanol : (MERCK p.a.) mit Kalziumoxyd getrocknet und destilliert (15)

gefundener Sdp.	$Kp_{754} = 64,3^{\circ}\text{C}$
korrigierter Sdp.	$Kp_{760} = 64,5^{\circ}\text{C}$
Literaturwert	$Kp_{760} = 64,51^{\circ}\text{C}$
gefundener $n_{\frac{20}{D}}$	$n_{\frac{20}{D}} = 1,3284$
Literaturwert	$n_{\frac{20}{D}} = 1,32863$

Nitrobenzol: (MERCK p.a.) über P_2O_5 destilliert (15), (16)

gefundener Sdp.	$Kp_{749} = 210,0^{\circ}\text{C}$
korrigierter Sdp.	$Kp_{760} = 210,65^{\circ}\text{C}$
Literaturwert	$Kp_{760} = 210,80^{\circ}\text{C}$
gefundener $n_{\frac{20}{D}}$	$n_{\frac{20}{D}} = 1,5524$
Literaturwert	$n_{\frac{20}{D}} = 1,55257$
Farbe	schwach gelblich

3) Kinetische Meßwerte

In den folgenden Tabellen haben wir die Meßwerte der einzelnen Versuchsreihen und die daraus nach dem graphischen Verfahren ermittelten, unkorrigierten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zusammengestellt. (siehe dazu Kap. E₁)

$\frac{n}{10}$ Tiräthylamin + $\frac{n}{10}$ Methyljodid in n - Hexan

Das Endprodukt $(C_2H_5)_3CH_3NJ$ fällt aus.

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	40	0	9,995	0,726 ± 0,011
1	40	1408	9,420	
1	40	1582	9,352	
1	40	1864	9,260	
1	40	2872	8,885	
1	40	3106	8,805	
1	50	0	9,990	1,48 ± 0,01
1	50	137	9,870	
1	50	349	9,690	
1	50	1310	8,950	
1	50	1570	8,775	
1	50	1750	8,640	
1	60	0	9,985	2,90 ± 0,02
1	60	166	9,705	
1	60	307	9,480	
1	60	391	9,350	
1	60	1396	8,030	
1	60	1494	7,925	
1	70	0	9,980	5,31 ± 0,10
1	70	120	9,620	
1	70	1051	7,475	
1	70	1179	7,263	
1	70	1314	7,025	
1	70	1425	6,855	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m) 10 ⁵ (lit/Mol sec)
250	50	355,3	9,525	2,26 ± 0,05
250	50	1333,6	8,420	
250	50	2041,5	7,810	
250	50	2903,5	7,170	
500	50	468,5	9,130	3,34 ± 0,06
500	50	924,5	8,430	
500	50	1361,5	7,830	
500	50	1773,5	7,360	
750	50	345,4	9,105	4,63 ± 0,07
750	50	715,5	8,330	
750	50	1029,5	7,770	
750	50	1388,5	7,185	
1000	50	336,5	8,875	6,08 ± 0,10
1000	50	512,3	8,410	
1000	50	982,4	7,345	
1500	50	191,5	8,960	9,80 ± 0,20
1500	50	348,6	8,220	
1500	50	495,5	7,740	
2000	50	164,5	8,660	15,5 ± 0,5
2000	50	334,5	7,565	
2000	50	416,5	7,215	

$\frac{0,2}{10} n$ Triäthylamin + $\frac{0,2}{10} n$ Methyljodid in Benzol

Das Endprodukt (C₂H₅)₃CH₃NJ fällt aus.

P (kp/cm ²)	T (°C)	t ₁ (min)	c ₁ 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	30	0	1,955	182 ± 3
1	30	55	1,750	
1	30	102	1,600	
1	30	185	1,400	
1	30	277	1,230	
1	30	385	1,070	
1	40	0	1,945	296 ± 4
1	40	76	1,545	
1	40	134	1,325	
1	40	195	1,165	
1	40	246	1,050	
1	40	287	0,980	
1	50	0	1,915	463 ± 7
1	50	89	1,305	
1	50	138	1,100	
1	50	172	1,000	
1	50	215	0,900	
1	50	277	0,775	
1	60	0	1,890	715 ± 10
1	60	34	1,475	
1	60	65	1,230	
1	60	123	0,950	
1	60	171	0,790	
1	60	212	0,690	
250	50	38,4	1,470	665 ± 17
250	50	77,3	1,200	
250	50	124,3	0,970	
250	50	148,3	0,900	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' + k' _m)10 ⁵ (lit/Mol sec)
500	50	48,3	1,240	934 ± 25
500	50	89,4	0,970	
500	50	119,5	0,820	
500	50	167,6	0,680	
750	50	44,4	1,135	1220 ± 30
750	50	94,3	0,800	
750	50	121,7	0,680	
750	50	154,0	0,600	
1000	50	33,3	1,140	1590 ± 40
1000	50	63,3	0,850	
1000	50	96,4	0,675	
1500	50	32,4	0,935	2460 ± 30
1500	50	58,4	0,685	
1500	50	83,5	0,550	

$\frac{0,1}{10} n$ Triäthylamin + $\frac{0,1}{10} n$ Methyljodid in Aceton

Das Endprodukt (C₂H₅)₃CH₃NJ fällt bei dieser Konzentration nicht aus.

1	20	0	0,940	1060 ± 20
1	20	35	0,775	
1	20	73	0,650	
1	20	109	0,570	
1	20	161	0,475	
1	20	200	0,430	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	30	0	0,915	1770 ± 30
1	30	45	0,635	
1	30	83	0,505	
1	30	119	0,420	
1	30	149	0,375	
1	30	194	0,320	
1	40	0	0,880	2820 ± 80
1	40	30	0,605	
1	40	54	0,485	
1	40	85	0,390	
1	40	126	0,305	
1	40	152	0,275	
1	50	0	0,860	4400 ± 90
1	50	27	0,530	
1	50	58	0,370	
1	50	81	0,300	
1	50	113	0,245	
1	50	138	0,210	
250	20,5	44,5	0,670	1550 ± 30
250	20,5	62,3	0,605	
250	20,5	87,3	0,530	
250	20,5	103,3	0,490	
500	20,5	40,3	0,625	2110 ± 30
500	20,5	60,3	0,540	
500	20,5	80,3	0,475	
500	20,5	93,3	0,440	
750	20,5	26,3	0,645	2750 ± 60
750	20,5	48,3	0,522	
750	20,5	84,3	0,400	
750	20,5	90,3	0,385	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'') 10 ⁵ (lit/Mol sec)
1000	20,5	27,3	0,590	3440 ± 70
1000	20,5	51,3	0,455	
1000	20,5	88,3	0,340	
1500	20,5	20,4	0,550	5370 ± 100
1500	20,5	30,4	0,465	
1500	20,5	51,3	0,355	

$\frac{2}{10} n$ Triäthylamin + $\frac{2}{10} n$ n - Butyljodid in Benzol

Das Endprodukt (C₂H₅)C₄H₉NJ fällt aus.

1	40	0	19,995	0,121 ± 0,003
1	40	1231	19,645	
1	40	1632	19,530	
1	40	2649	19,270	
1	40	2927	19,200	
1	40	3151	19,130	
1	50	0	19,995	0,238 ± 0,002
1	50	317	19,815	
1	50	1371	19,245	
1	50	1591	19,130	
1	50	1769	19,040	
1	50	2671	18,575	
1	60	0	19,990	0,436 ± 0,007
1	60	913	19,080	
1	60	1024	18,990	
1	60	1269	18,760	
1	60	2368	17,820	
1	60	2768	17,430	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t ₁ (min)	c ₁ 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	70	0	19,985	0,757 ± 0,009
1	70	193	19,640	
1	70	1167	18,090	
1	70	1362	17,780	
1	70	1490	17,625	
1	70	1615	17,410	
250	50	882,5	19,260	0,364 ± 0,004
250	50	1418,6	18,850	
250	50	2458,5	18,030	
250	50	3923,4	17,090	
500	50	499,4	19,360	0,549 ± 0,005
500	50	1140,5	18,590	
500	50	2037,5	17,635	
500	50	2817,5	16,865	
750	50	457,5	19,165	0,765 ± 0,012
750	50	886,5	18,470	
750	50	1179,4	18,020	
750	50	1539,5	17,510	
1000	50	452,6	18,910	1,00 ± 0,03
1000	50	1088,5	17,580	
1000	50	1561,5	16,820	
1500	50	294,5	18,785	1,73 ± 0,04
1500	50	534,6	17,930	
1500	50	1308,6	15,610	

$\frac{n}{10}$ Triäthylamin + $\frac{n}{10}$ n - Butyljodid in Aceton

Das Endprodukt (C₂H₅)₃C₄H₉NJ fällt nicht aus.

P (kp/cm ²)	T (°C)	t ₁ (min)	c ₁ 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m)10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	40	0	9,990	2,13 ± 0,03
1	40	916	8,950	
1	40	1034	8,830	
1	40	1176	8,695	
1	40	1330	8,550	
1	40	1575	8,320	
1	50	0	9,980	3,99 ± 0,10
1	50	70	9,820	
1	50	206	9,525	
1	50	336	9,255	
1	50	600	8,740	
1	50	1528	7,310	
1	60	0	9,970	6,86 ± 0,06
1	60	105	9,560	
1	60	194	9,240	
1	60	295	8,890	
1	60	402	8,560	
1	60	501	8,260	
1	70	0	9,960	12,0 ± 0,4
1	70	94	9,342	
1	70	191	8,770	
1	70	260	8,445	
1	70	380	7,800	
1	70	460	7,440	
250	50	902,3	7,440	6,14 ± 0,13
250	50	1296,6	6,650	
250	50	1958,5	5,750	
250	50	2590,2	5,080	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t ₁ (min)	c ₁ 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
500	50	878,5	6,720	9,10 ± 0,22
500	50	1323,2	5,765	
500	50	1976,4	4,790	
500	50	2553,5	4,160	
750	50	244,4	8,380	12,6 ± 0,3
750	50	408,5	7,620	
750	50	835,6	6,090	
750	50	1375,5	4,865	
1000	50	275,4	7,780	16,5 ± 0,2
1000	50	613,3	6,175	
1000	50	869,4	5,340	
1500	50	104,5	8,480	26,9 ± 0,4
1500	50	170,4	7,770	
1500	50	256,5	7,020	
2000	50	88,5	8,090	42,1 ± 0,6
2000	50	131,5	7,440	
2000	50	247,4	6,110	

$\frac{n}{10}$ Triäthylamin + $\frac{n}{10}$ n - Butyljodid in Nitrobenzol

Das Endprodukt (C₂H₅)₃C₄H₉NJ fällt nicht aus. Die Triäthylaminlösung ist im Gegensatz zum Nitrobenzol (schwach gelblich) hellgelb.

1	40	0	9,960	5,74 ± 0,06
1	40	126	9,550	
1	40	185	9,370	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	40	255	9,160	5,74 ± 0,06
1	40	333	8,930	
1	40	403	8,745	
1	50	0	9,945	11,2 ± 0,2
1	50	63	9,557	
1	50	128	9,165	
1	50	195	8,805	
1	50	288	8,345	
1	50	366	7,990	
1	60	0	9,915	20,4 ± 0,2
1	60	58	9,270	
1	60	125	8,610	
1	60	191	8,040	
1	60	250	7,600	
1	60	307	7,200	
1	70	0	9,865	35,4 ± 0,9
1	70	70	8,625	
1	70	120	7,840	
1	70	175	7,230	
1	70	237	6,620	
1	70	319	5,900	
250	50	260,4	8,090	14,9 ± 0,2
250	50	378,5	7,440	
250	50	716,4	6,085	
250	50	991,4	5,280	
500	50	231,5	7,810	19,0 ± 0,4
500	50	367,6	7,040	
500	50	693,5	5,555	
500	50	970,5	4,700	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m)10 ⁵ (lit/Mol sec)
750	50	219,4	7,575	23,8 ± 0,5
750	50	358,4	6,640	
750	50	798,4	4,360	
750	50	957,5	4,205	
1000	50	77,3	8,780	29,2 ± 0,3
1000	50	188,5	7,490	
1000	50	311,4	6,460	
1500	50	65,5	8,480	43,0 ± 1,0
1500	50	132,4	7,410	
1500	50	218,4	6,380	
2000	50	54,5	8,260	60,0 ± 1,1
2000	50	100,5	7,280	
2000	50	147,6	6,470	

$\frac{n}{10}$ Triäthylamin + $\frac{n}{10}$ Äthyljodid in Chlorbenzol

Das Endprodukt (C₂H₅)₄NJ fällt aus.

1	40	0	9,975	4,93 ± 0,08
1	40	99	9,690	
1	40	181	9,465	
1	40	312	9,125	
1	40	395	8,940	
1	40	451	8,820	
1	50	0	9,960	8,93 ± 0,09
1	50	73	9,590	
1	50	142	9,265	
1	50	307	8,575	
1	50	368	8,312	
1	50	458	8,025	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m)10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	60	0	9,935	15,5 ± 0,4
1	60	64	9,390	
1	60	141	8,760	
1	60	213	8,310	
1	60	276	7,912	
1	60	347	7,525	
1	70	0	9,890	27,0 ± 0,5
1	70	63	8,975	
1	70	111	8,390	
1	70	180	7,652	
1	70	248	7,100	
1	70	313	6,625	
250	50	145,3	8,945	13,0 ± 0,2
250	50	329,3	7,937	
250	50	553,5	6,970	
250	50	961,4	5,700	
500	50	140,4	8,680	17,2 ± 0,5
500	50	388,4	7,100	
500	50	595,3	6,190	
500	50	871,3	5,275	
750	50	145,8	8,275	22,5 ± 0,7
750	50	385,6	6,500	
750	50	715,6	5,075	
750	50	913,5	4,487	
1000	50	97,4	8,470	29,0 ± 0,7
1000	50	172,3	7,650	
1000	50	421,3	5,750	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i · 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'') · 10 ⁵ (lit/Mol sec)
1500	50	71,3	8,210	
1500	50	83,4	7,925	46,7 ± 1,1
1500	50	183,3	6,525	
2000	50	52,9	8,012	
2000	50	90,7	7,125	67,5 ± 1,6
2000	50	151,0	6,065	

$\frac{n}{10}$ Triäthylamin + $\frac{n}{10}$ Äthyljodid in Methanol

Das Endprodukt (C₂H₅)₄NJ fällt nicht aus.

1	40	0	9,960	
1	40	298	9,640	
1	40	1369	8,675	1,85 ± 0,03
1	40	1549	8,530	
1	40	1677	8,420	
1	40	4381	6,710	
1	50	0	9,960	
1	50	185	9,455	
1	50	271	9,240	4,88 ± 0,05
1	50	357	9,120	
1	50	429	8,850	
1	50	556	8,580	
1	60	0	9,955	
1	60	60	9,560	
1	60	216	8,640	11,9 ± 0,3
1	60	285	8,285	
1	60	330	8,050	
1	60	408	7,700	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _n)10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	70	0	9,745	27,5 ± 0,8
1	70	60	8,910	
1	70	133	8,050	
1	70	180	7,560	
1	70	240	6,990	
1	70	339	6,265	
250	50	627,8	7,930	6,64 ± 0,14
250	50	928,3	7,285	
250	50	1171,0	6,790	
250	50	1315,4	6,550	
500	50	256,5	8,790	8,50 ± 0,11
500	50	601,5	7,610	
500	50	812,3	7,050	
500	50	949,4	6,710	
750	50	126,6	9,180	10,5 ± 0,3
750	50	306,3	8,320	
750	50	722,3	6,840	
750	50	933,5	6,270	
1000	50	136,5	8,940	12,5 ± 0,4
1000	50	219,4	8,490	
1000	50	873,4	6,020	
1500	50	62,3	9,200	17,8 ± 0,6
1500	50	144,3	8,570	
1500	50	283,5	7,620	
2000	50	44,5	9,260	23,0 ± 0,5
2000	50	85,6	8,790	
2000	50	120,7	8,420	

$\frac{0,5n}{10}$ Triäthylamin + $\frac{0,5n}{10}$ Äthyljodid in Nitrobenzol

Das Endprodukt $(C_2H_5)_4NJ$ fällt nicht aus.

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i · 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k _m ') 10 ⁵ (lit/Mol sec)
1	30	0	4,960	
1	30	69	4,715	
1	30	142	4,475	25,6 ± 0,5
1	30	218	4,250	
1	30	265	4,120	
1	30	306	4,010	
1	40	0	4,935	
1	40	34	4,335	
1	40	148	4,050	49,8 ± 0,6
1	40	224	3,695	
1	40	384	3,140	
1	40	456	2,940	
1	50	0	4,890	
1	50	92	3,915	
1	50	152	3,480	91,1 ± 1,1
1	50	206	3,155	
1	50	279	2,800	
1	50	396	2,375	
1	60	0	4,840	
1	60	60	3,745	
1	60	100,5	3,255	169 ± 3
1	60	194	2,470	
1	60	227	2,270	
1	60	316	1,950	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t ₁ (min)	c ₁ 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m)10 ⁵ (lit/Mol sec)
250	50	81,3	3,850	118 ± 3
250	50	119,4	3,500	
250	50	181,3	3,030	
250	50	269,4	2,560	
500	50	62,3	3,850	148 ± 3
500	50	134,5	3,080	
500	50	196,4	2,650	
500	50	240,5	2,390	
750	50	34,4	4,120	186 ± 4
750	50	67,2	3,570	
750	50	141,7	2,780	
750	50	207,5	2,310	
1000	50	62,2	3,460	227 ± 4
1000	50	90,4	3,050	
1000	50	132,3	2,610	
1500	50	67,5	2,940	328 ± 5
1500	50	85,6	2,690	
1500	50	119,3	2,270	
2000	50	34,0	3,300	468 ± 14
2000	50	61,6	2,610	
2000	50	81,6	2,300	

$\frac{3}{10}$ Triäthylamin + $\frac{2}{10}$ Äthyljodid in n - Hexan

Das Endprodukt (C₂H₅)₄NJ fällt aus.

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i 10 ² (Mol/lit)	(k' ± k'')10 ⁷ (lit/Mol sec)
1	40	0	30,000	0,518 ± 0,014
1	40	2855	29,920	
1	40	4265	29,880	
1	40	7160	29,800	
1	40	8602	29,760	
1	40	13022	29,650	
1	50	0	30,000	1,18 ± 0,02
1	50	5462	29,660	
1	50	9777	29,400	
1	50	11404	29,280	
1	50	12736	29,205	
1	50	14108	29,115	
1	60	0	30,000	2,52 ± 0,02
1	60	2856	29,615	
1	60	4223	29,440	
1	60	5648	29,255	
1	60	7159	29,065	
1	60	8564	28,875	
1	70	0	30,000	5,47 ± 0,14
1	70	1031	29,690	
1	70	2426	29,310	
1	70	3963	28,880	
1	70	5344	28,465	
1	70	9841	27,400	
250	50	2709,5	29,725	1,86 ± 0,03
250	50	4270,8	29,585	
250	50	5893,9	29,425	
250	50	7273,5	29,290	

P (kp/cm ²)	T (°C)	t _i (min)	c _i ·10 ² (Mol/lit)	(k' ± k' _m)10 ⁷ (lit/Mol sec)
500	50	1338,8	29,800	2,81 ± 0,05
500	50	1543,5	29,765	
500	50	2772,0	29,585	
500	50	4377,5	29,350	
750	50	903,8	29,810	3,94 ± 0,05
750	50	1502,5	29,685	
750	50	1960,5	29,585	
750	50	2475,5	29,480	
1000	50	909,5	29,735	5,58 ± 0,15
1000	50	2735,5	29,180	
1000	50	5697,5	28,340	
1500	50	326,6	29,830	9,58 ± 0,16
1500	50	1091,6	29,450	
1500	50	2674,7	28,655	
2000	50	157,5	29,875	15,3 ± 0,5
2000	50	414,7	28,675	
2000	50	1086,9	28,115	

=====

4) Die Kompressibilitäten der Lösungsmittel

Die folgenden Tabellen enthalten die Kompressibilitäten der Lösungsmittel und die Volumenkorrekturen $\times RT$. (siehe Kap. F₁)

P (kp/cm ²)	n - Hexan (50°C)		Benzol (50°C)	
	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)
1	146,6	4,0	146,8	4,0
250	124,8	3,4	88,1	2,5
500	112,1	3,1	68,9	1,9
750	100,5	2,7	59,9	1,6
1000	88,2	2,4	55,2	1,5
1500	64,8	1,8	51,2	1,4
2000	41,3	1,1		

P (kp/cm ²)	Chlorbenzol (50°C)		Aceton (50°C)	
	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)
1	75,1	2,1	157,5	4,3
250	65,1	1,8	111,5	3,1
500	58,7	1,6	80,6	2,2
750	53,8	1,5	67,2	1,8
1000	48,8	1,3	61,2	1,7
1500	38,9	1,1	50,8	1,4
2000	29,1	0,8	44,1	1,2

P (kp/cm ²)	Methanol (50°C)		Nitrobenzol (50°C)	
	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)	$\times 10^6$ (cm ² /kp)	$\times RT$ (ml/Mol)
1	156,5	4,3	55,3	1,5
250	92,2	2,5	47,4	1,3
500	76,1	2,1	41,5	1,1
750	67,6	1,8	36,3	1,0
1000	60,5	1,7	31,6	0,9
1500	51,3	1,4	23,9	0,7
2000	46,5	1,3	20,3	0,6

5) Meßwerte zur Dichtebestimmung

In diesem Abschnitt werden die Einzelwerte der Auswaagen, die Tauchgewichtsverhältnisse $\gamma_{\frac{40}{40}}$ und die Dichten angegeben. (siehe Kap. G) In den folgenden Tabellen bedeuten G_1 die Nettoauswaagen der Substanzen, $\bar{G}_1$ deren Mittelwerte und $\gamma_{\frac{40}{40}}$ das Tauchgewichtsverhältnis der entsprechenden Mittelwerte. Der Wert der Dichte des Wassers für $T = 40,0^\circ\text{C}$, der zur Umrechnung von $\gamma_{\frac{40}{40}}$ auf $\gamma_{\frac{40}{4}}$ benötigt wird, wurde der Arbeit von OWEN (50) entnommen. Die hier angegebenen Dichten d^{40} sind mit dem auf das Vakuum reduzierten Tauchgewichtsverhältnis $\gamma_{\frac{40}{4}}$ identisch (29).

Lösm. und Reaktanten	c (Mol/lit)	G_1 (g)	$\bar{G}_1$ (g)	$\gamma_{\frac{40}{140}}$	d^{40} (g/ml)
Wasser		18,5030	18,5024		0,99224
		18,5021	$\pm 0,0005$		$\pm 0,00001$
		18,5028			
		18,5019			
n - Hexan		12,0103	12,0110	0,64916	0,64453
		12,0114	$\pm 0,0009$	$\pm 0,00007$	$\pm 0,00005$
		12,0119			
		12,0104			
Benzol		15,9915	15,9919	0,86431	0,85776
		15,9923	$\pm 0,0008$	$\pm 0,00007$	$\pm 0,00006$
		15,9914			
		15,9927			
Chlorbenzol		20,2378	20,2373	1,09376	1,08516
		20,2365	$\pm 0,0008$	$\pm 0,00007$	$\pm 0,00006$
		20,2368			
		20,2380			

Lösm. und Reaktanten	c (Mol/lit)	G ₁ (g)	G ₁ (g)	$\tau_{\frac{40}{140}}$	d ⁴⁰ (g/ml)
Aceton		14,3076	14,3086	0,77333	0,76760
		14,3095	±0,0010	±0,00008	±0,00006
		14,3082			
		14,3089			
Methanol		14,4117	14,4126	0,77895	0,77317
		14,4135	±0,0012	±0,00009	±0,00007
		14,4138			
		14,4122			
Nitrobenzol		22,0751	22,0756	1,19311	1,18362
		22,0767	±0,0011	±0,00008	±0,00006
		22,0753			
		22,0756			
Äthyljodid		35,0355	35,0355	1,89356	1,87780
		35,0361	±0,0006	0,00007	±0,00006
		35,0358			
		35,0351			
n - Butyljodid		29,4584	29,4584	1,59214	1,57907
		29,4573	±0,0015	±0,00014	±0,00010
		29,4599			
		29,4581			
Triäthylamin		13,2423	13,2429	0,71574	0,71052
		13,2435	±0,0006	±0,00005	±0,00004
		13,2427			
		13,2429			
n - Hexan	C ₂ H ₅ J	12,5577	12,5588	0,67877	0,67388
	(0,3n)	12,5589	±0,0011	±0,00006	±0,00005
		12,5589			
		12,5595			

Lösm. und Reaktanten	c (Mol/lit)	G ₁ (g)	G ₁ (g)	τ_{140}^{40}	d ⁴⁰ (g/ml)
n - Hexan	CH ₃ J (0,1n)	12,1864	12,1872	0,65868	0,65398
		12,1875	$\pm 0,0008$	$\pm 0,00005$	$\pm 0,00004$
		12,1877			
		12,1872			
n - Hexan	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,3n)	12,0644	12,0652	0,65208	0,64744
		12,0657	$\pm 0,0008$	$\pm 0,00005$	$\pm 0,00004$
		12,0655			
		12,0652			
n - Hexan	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	12,0284	12,0293	0,65015	0,64552
		12,0297	$\pm 0,0009$	$\pm 0,00005$	$\pm 0,00004$
		12,0293			
		12,0398			
Benzol	C ₂ H ₅ J (0,1n)	16,1420	16,1429	0,87248	0,86585
		16,1429	$\pm 0,0009$	$\pm 0,00006$	$\pm 0,00005$
		16,1426			
		16,1440			
Benzol	n-C ₄ H ₉ J (0,1n)	16,1417	16,1420	0,87243	0,86580
		16,1434	$\pm 0,0016$	$\pm 0,00010$	$\pm 0,00008$
		16,1404			
		16,1427			
Benzol	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	15,9531	15,9545	0,86229	0,85576
		15,9544	$\pm 0,0014$	$\pm 0,00009$	$\pm 0,00007$
		15,9551			
		15,9554			
Chlorbenzol	C ₂ H ₅ J (0,1n)	20,3529	20,3533	1,10004	1,09138
		20,3534	$\pm 0,0011$	$\pm 0,00008$	$\pm 0,00006$
		20,3525			
		20,3544			

Lösm. und Reaktanten	c (Mol/lit)	G ₁ (g)	G ₁ (g)	τ_{140}^{40}	d ⁴⁰ (g/ml)
Chlorbenzol	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	20,1435 20,1416 20,1429 20,1418	20,1425 ±0,0010	1,08864 ±0,00007	1,08008 ±0,00006
Aceton	C ₂ H ₅ J (0,1n)	14,4711 14,4733 14,4714 14,4724	14,4722 ±0,0012	0,78215 ±0,00009	0,77634 ±0,00007
Aceton	n-C ₄ H ₉ J (0,1n)	14,4772 14,4780 14,4777 14,4786	14,4779 ±0,0007	0,78249 ±0,00005	0,77667 ±0,00004
Aceton	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	14,2941 14,2944 14,2960 14,2944	14,2947 ±0,0013	0,77258 ±0,00009	0,76686 ±0,00007
Methanol	C ₂ H ₅ J (0,1n)	14,5724 14,5726 14,5712 14,5730	14,5723 ±0,0011	0,78759 ±0,00008	0,78172 ±0,00006
Methanol	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	14,4125 14,4103 14,4117 14,4111	14,4114 ±0,0011	0,77891 ±0,00008	0,77310 ±0,00006
Nitrobenzol	C ₂ H ₅ J (0,1n)	22,1810 22,1819 22,1820 22,1825	22,1818 ±0,0008	1,19886 ±0,00005	1,18931 ±0,00004

Lösm. und Reaktanten	c (Mol/lit)	G ₁ (g)	G ₁ (g)	τ_{140}^{40}	d ⁴⁰ (g/ml)
Nitrobenzol	n-C ₄ H ₉ J (0,1n)	22,1631	22,1628	1,19783	1,18829
		22,1617	$\pm 0,0011$	$\pm 0,00008$	$\pm 0,00006$
		22,1628			
		22,1635			
Nitrobenzol	(C ₂ H ₅) ₃ N (0,1n)	21,9649	21,9660	1,18719	1,17774
		21,9658	$\pm 0,0011$	$\pm 0,00008$	$\pm 0,00006$
		21,9666			
		21,9667			

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. H. H a r t m a n n,
bin ich für freundliche Förderung und wertvolle
Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit
zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. G. R i n c k
sowie Herrn Dr. H. K e l m
danke ich herzlich für die anregenden
Diskussionen und nützlichen Hinweise,
die meiner Arbeit sehr förderlich waren.

L e b e n s l a u f

Am 11. August 1934 wurde ich als zweites Kind des Lehrers Otto B r a u e r und seiner Ehefrau Gertrud, geborenen O p e l, in Gröst, Bezirk Halle/Saale, geboren.

In Naumburg (Saale) besuchte ich von 1941 bis 1945 die Grundschule und anschließend das Realgymnasium. Kurz vor der Reifeprüfung, im März 1953, mußte ich Naumburg verlassen. Über Westberlin kam ich nach Espelkamp - Mittwald, Kreis Lübbecke, wo ich in der Evangelischen - Aufbauschule Aufnahme fand. Nach einjährigem Besuch bestand ich dort die Reifeprüfung. Anschließend habe ich in Villigst/Ruhr im Evangelischen - Studentenwerk ein Werksemester absolviert. Seit dem Wintersemester 1954/55 studiere ich an der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt (Main) Chemie. Im Januar 1958 legte ich hier die Diplom - Chemiker - Vorprüfung ab, und im Februar 1960 bestand ich die mündliche Diplom - Chemiker - Hauptprüfung. Danach begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. H a r t m a n n am Institut für Physikalische Chemie mit einer Arbeit über " Der Einfluß des Druckes auf die Reaktion zwischen Triäthylamin und Äthyljodid in acetonischer - und benzolischer Lösung ", mit der ich im darauffolgenden Jahr die Diplom - Chemiker - Hauptprüfung abschloß. Auch die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. H a r t m a n n ausgeführt.

